

# BIAXIALLY STRETCHED POLYPROPYLENE FILM

**Publication number:** JP2003025425

**Publication date:** 2003-01-29

**Inventor:** MASUDA JUNICHI; TANAKA SHIGERU; SASAMOTO FUTOSHI

**Applicant:** TORAY INDUSTRIES

**Classification:**

- **international:** C08J5/18; B29C55/12; B32B15/08; B32B15/085; B32B27/32; C08L23/10; C08L45/00; C08L57/02; B29K23/00; B29L7/00; C08J5/18; B29C55/12; B32B15/08; B32B27/32; C08L23/00; C08L45/00; C08L57/00; B29C55/12; (IPC1-7): B29C55/12; B32B15/08; B32B27/32; C08J5/18; C08L23/10; C08L45/00; C08L57/02; B29K23/00; B29L7/00

- **european:**

**Application number:** JP20020134005 20020509

**Priority number(s):** JP20020134005 20020509; JP20010141119 20010511

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2003025425

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a biaxially stretched polypropylene film having high rigidity in its longitudinal direction using a widely used longitudinal-lateral sequential biaxial stretching method.

**SOLUTION:** The biaxially stretched polypropylene film comprises polypropylene satisfying formula (1):  $\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.82$  or formula (2):  $\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.52$  in the relation between melt tension (MS) measured at 230 deg.C and a melt flow rate(MFR) and is mixed with at least one kind of an additive compatible with polypropylene and imparting plasticizing effect at the time of stretching.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(S1) Int. Cl. 7  
00115/18

(11) 공개번호 특2009-0022791  
(43) 공개일자 2009년03월17일

(21) 출원번호 10-2002-7014815  
(22) 출원일자 2002년 11월 05일  
      번역문제출일자 2002년 11월 05일  
(66) 국제출원번호 PCT/JP2002/04466 (87) 국제공개번호 WO 2002/92671  
(66) 국제출원출원일자 2002년 05월 08일 (87) 국제공개일자 2002년 11월 21일  
(81) 지정국 국내특허 : 캐나다, 중국, 대한민국, 미국, 인도네시아, EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 마일랜드, 이탈리아, 르셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 프랑스, 사이프러스, 터키

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00141119, 2001년05월11일 일본(JP)  
(21) 출원인 도레미 가브시(페가마)사

(22) 일본 103 도쿄도 츠오구 나흔바시 무로마찌 2조에 2방 1고  
마나스다종마차

(12) **급증자**  
마누나운다이  
일본국교토후교토시야마시나쿠타케하나지조 우데 라미나미초 16-A1-28  
**다나카시게루**  
일본국시가켄야수군야수초나카기타H04  
**사사모토다이**  
일본국가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가츠라다이 2초메 8-5  
오쿠라마사토시  
일본국시가켄 오초 시오에 4초메 31-13-213

### 설사경구 : 없음

#### (54) 이죽면신 폴리프로필렌 필름

요약

발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름은 미축연신 폴리프로필렌 필름에 할유되는 폴리프로필렌, 또는 폴리프로필렌이 만족되는 230°C에서 축정하였을 때의 용융장력(MS)와 멀트플로우레이트(melt flow rate, MFR), 및/또는 폴리프로필렌의 트루온비를 특정의 값으로 커트플로하는 것에 의해, 또는 미축연신 폴리프로필름의 중화기부릴의 존재를 규정하는 것에 의해, 병형의 중·횡 순차 미축연신법으로 필름의 길이방향의 강성이 높은 미축연신 폴리프로필렌 필름으로 할 수 있다.

四百六

기숙문화

또한, 이는 포장율도, 종업율도 등 광범위한 용도에 바람직한 미적연산을 위하여 관련 것이다.

## 서점가속

폐기률이나 자원의 삭감이라 하는 사회적 요청에 기인하고, 특히 포장용도에서는 재료의 박막화로의 기대가 커지고 있다. 현재, 예컨대, 포장용에서는 20%의 미축연신 플리프로필렌 필름 등이 사용되고 있고, 그 대부분은 범용의 중·횡 순차 이축연신법으로 제조되고 있다. 여기서 말한 범용의 중·횡 순차 미축연신 법이라, 플리머를 압출기로 용해시켜 면과 흡수를 통과한, 슬러리형상 구조으로부터 압출 금속 드립에 걸어서 시트형상으로 냉각·고화시킨 미연신 필름을 얻고, 상기 미연신 필름을 주속차가 형성된 를 사이에서 길이방향으로 연선하고, 미어서, 텐더로 도입하여 축방향으로 연선, 열고정하고, 넝각 후에 권척하여 역설 필름을 얹는 미축연신 플리프로필렌 필름의 대표적인 제조방법이다.

여기서, 예시한 20%의 이죽연신 폴리프로필렌 필름에 대해, 15%의 이죽연신 폴리프로필렌 필름으로 동등한 경능이나 가공적성이 일어나지는 결론은 25%의 폐기물 및 자원의 낙경이 된다.

이와 같은 요구를 만족시키기 위해서는 우선, 미축면신 플리프로필원 필름을 강력화하여, 가공공정에 시의 장력에 대한 신장을 억제할 필요가 있다. 이 때, 가공 공정의 장력은 필름의 퀄리티에 영향을 미친다.

주로 길이방향으로 미축연신 폴리프로필렌 필름을 강력화할 필요가 있다.

또, 일반적으로 폴리프로필렌 필름을 강력화하는 것에 의해, 폴리프로필렌 필름의 열수축률은 상승하는 경향이 있다. 고온에 있어서의 필름의 치수안정성이 악화하면, 인쇄, 코팅, 라미네이트, 가공 등의 미적 가공 시에 필름이 수축하여 필름의 상품 가치가 극도로 저하하는 일이 있다. 따라서, 열수축률을 범용의 미축연신 폴리프로필렌 필름과 거의 동등 또는 그것 미하로 억제할 필요가 있다.

일본특허공고 소41-21790호 공보, 일본특허공고 소45-37879호 공보 및 일본특허공고 소49-18628호 공보 등에 의해, 미축연신 폴리프로필렌 필름을 강력화하기 위해, 길이방향, 폭방향으로 연산한 후, 계속해서 길이방향으로 재연신하여, 길이방향으로 강한 필름을 제작하는 방법은 알려져 있다. 또한, 이를 길이방향으로 강한 필름의 폭방향의 약함을 개량할 목적으로, 일본특허공개 소56-51329호 공보에는 특성의 용융점 정화 온도를 갖는 폴리프로필렌 시트를 미축연신 후, 길이방향으로 재연신하는 방법이 개시되어 있다.

그러나, 범용의 증-횡 순차 미축연신법에서는 길이방향으로 강력화한 필름을 얻는 것은 곤란하였다. 즉, 범용의 증-횡 순차 미축연신법에서는 증연신으로 생성된 배합결정을 횡연신으로 연산하기 위해, 온도를 반복해 상대로 할 필요가 있다. 이 때문에 횡연신 후에는 결정의 대부분은 폭방향으로 재배열하고, 얻어지는 미축연신 폴리프로필렌 필름은 길이방향에 비교하여 폭방향 쪽이 극단적으로 강한 필름이었다.

또, 범용의 폴리프로필렌을 사용하여 범용의 증-횡 순차 미축연신법에서 제작된 미른비, 범용의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 미세한 제조(미하, 파이브릴구조리부틀)를 원자간력 현미경(STM)을 사용하여 관찰하면, 물리길이 20nm전 후의 섬유형상의 파이브릴로 이루어지는 빗합형상 구조가 관찰되고, 파이브릴은 주로 폭방향으로 배향되어 있다. 여기서, 파이브릴은 그 길이방향으로는 강하나, 폭방향으로는 쉽게 변형한다. 따라서, 이것이 필름의 강성이 폭방향으로 치우치는 원인이라 생각되고 있었다.

또, 일본특허공고 소41-21790호 공보나 일본특허공개 소56-51329호 공보에 기재된 길이방향으로 재연신하는 방법은 공정이 번잡하고, 설비비가 많아질 뿐만 아니라, 주로 길이방향의 열수축률이 범용의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 비해 높게 된다고 하는 문제가 있었다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 첫번째 형태는 230°C에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)과 엘트플로우레이트(melt flow rate, MFR)가 하기 식(1)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82 \quad (1)$$

을 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 미축연신 폴리프로필렌 필름이다(제1의 형태).

다음에, 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 다른 형태는 본 발명에 사용하는 폴리프로필렌의 용융장력(MS)과 엘트플로우레이트(MFR)가 하기 식(2).

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52 \quad (2)$$

을 만족시키는 폴리프로필렌으로 이루어지는 미축연신 폴리프로필렌 필름이다(제2의 형태).

또한, 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 또 다른 형태는 트루톤비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하는 미축연신 폴리프로필렌 필름이다(제3의 형태).

또, 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 다른 형태는 트루톤비가 160이상의 폴리프로필렌으로 이루어지는 미축연신 폴리프로필렌 필름이다(제4의 형태).

또한, 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 또 다른 형태는 일본이 길이방향으로 평행한 사방이 1mm인 필름표면에 있어서, 폭방향으로 평행한 2번을 통과하는 폭 40nm이상의 증파이브릴이 존재하는 것을 특징으로 하는 미축연신 폴리프로필렌 필름이다(제5의 형태).

상기의 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름은 주로 길이방향으로 강력화되어 있을 뿐만 아니라, 열수축률이 낮고, 고온에 있어서의 필름의 치수안정성이 좋은 필름이 된다.

### 설명

우선, 본 발명의 제1의 형태로서, 230°C에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)과 엘트플로우레이트(MFR)가 하기 식(1)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82 \quad (1)$$

을 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 미축연신 폴리프로필렌 필름에 관해서 설명한다.

본 발명의 제1의 형태는 230°C에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)과 엘트플로우레이트(MFR)가 하기 식(1)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82 \quad (1)$$

을 만족시키는 고용장력 폴리프로필렌을 함유하는 미축연신 폴리프로필렌 필름이다. 이와 같은 폴리프로필렌은 투레, 용융장력(MS)이 높은 고용장력 폴리프로필렌(High Melt Strength-PP; 미하, HMS-PP로 기재)이라 한다.

여기서, 230°C에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)이란, 동양정기제작 엘트텐션테스터를 사용하고, 폴리프로필렌을 230°C에서 가열하여, 용융폴리프로필렌을 압출속도 15mm/분으로 토출하여 스트랜드로 하고, 이 스트랜드를 6.5m/분의 속도로 거울 때의 장력을 측정하여, 용융장력(MS)으로 하였다. 단위는 cN이다.

또, 230°C에서 측정하였을 때의 엘트플로우레이트(MFR)란, JIS K6759에 따라서, 2.16kg의 하중 하에서 측정된 엘트플로우레이트(MFR)이고, 단위는 g/10분이다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌은 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 것에 의해, 범용의 증-획 순차 이축연신법에 있어서, 지금까지 고려하였던 길이방향의 강성이 높은 이축연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 수 있다. 즉, 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌이 횡연신 시의 증배향 경정의 쪽방향으로의 재배열을 억제한다.

식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌을 얻는 방법으로서, 고분자량 성분을 많이 함유하는 폴리프로필렌을 불린드하는 방법, 분기구조를 지닌 폴리고머나 폴리머를 불린드하는 방법, 일본특허공개 소2-121704호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 폴리프로필렌 분자 중에 장쇄분기 구조를 도입하는 방법, 또는 특허 제 2869606호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 장쇄분기를 도입하지 않고, 용융장력, 고유점도, 결정화온도와 융점이 각각 특정의 관계를 만족하고, 또한, 비등박실린 압출잔물이 특정의 범위에 있는 적색상의 결정성 폴리프로필렌으로 하는 방법 등이 바람직하게 사용된다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에는 폴리프로필렌 분자 중에 장쇄분기를 도입하여 용융장력을 높인 HMS-PP를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 장쇄분기를 도입하여 용융장력을 높인 HMS-PP의 구체예로서 Basell사 제작 HMS-PP(타입명 : PF-814 등), Borealis사 제작 HMS-PP(타입명 : WB130HMS 등), Dow사 제작 HMS-PP(타입명 : 0201 등) 등이 꼽기된다.

폴리프로필렌의 장쇄분기의 정도를 나타내는 지표값으로서, 하기 식으로 나타내어지는 분기지수<sup>9</sup>가 열거된다.

$$g = [n]_{10}/[n]_{100}$$

여기서,  $[n]_{10}$ 는 장쇄분기를 갖는 폴리프로필렌의 고유점도이고,  $[n]_{100}$ 는 장쇄분기를 갖는 폴리프로필렌과 실질적으로 동일의 증량평균분자량을 갖는 적색상의 결정성 폴리프로필렌의 고유점도이다. 여기에 나타낸 고유점도는 테트라민에 용해된 시료를 공자의 방법으로 135°C에서 측정한다. 또, 증량평균분자량은 N.L. Mc Connell에 의하여, American Laboratory, May, 63-75(1978)에 발표되어 있는 방법, 즉 저각도 레이저광 산란광도 측정법으로 측정한다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌의 분기지수<sup>9</sup>는 0.95 미하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.9 미하이다. 분기지수가 0.95를 넘으면, 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌의 험가효과가 저하되고, 필름으로 하였을 때의 길이방향의 영률(Young's modulus)이 불충분이 되는 경우가 있다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌의 용융장력(MS)은 3~100N의 범위에 있는 것이 바람직하다. MS가 3N 미만이면, 필름으로 하였을 때의 길이방향의 영률이 불충분이 되는 경우가 있다. 용융장력(MS)이 충수록 길이방향의 영률은 높아지는 경향이 있으나, 용융장력(MS)이 100N을 넘으면, 제약성이 악화하는 경우가 있다. 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌의 용융장력(MS)은 보다 바람직하게는 4~80N, 더욱 바람직하게는 5~40N, 더욱 보다 바람직하게는 5~20N이다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌의 혼합량은 특히 제한되지 않으나, 1~60증량%인 것이 바람직하고, 비교적 소량 첨가해도 어느 정도의 효과가 보이는 것이 특징이다. 혼합량이 1증량% 미만에서는 횡연신성이 악화하거나, 길이방향의 강성이 향상효과가 적게 되는 경우가 있고, 60증량%를 넘으면, 증연신성이 악화하거나, 필름의 충격내성, 헤이즈 등이 악화하는 경우가 있다. 식(1)을 만족시키는 폴리프로필렌의 혼합량은 보다 바람직하게는 2~50증량%, 더욱 바람직하게는 3~40증량%이다.

본 발명의 제 2의 형태는 용융장력(MS)과 멀트플로우레이트(MFR)가 하기 식(2)를 만족시키는

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52 \quad (2)$$

폴리프로필렌으로 이루어지는 이축연신 폴리프로필렌 필름이다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌은 식(2)를 만족시키는 폴리프로필렌으로 이루어지는 것에 의해, 범용의 증-획 순차 이축연신법에 있어서, 지금까지 고려하였던 길이방향의 강성이 높은 이축연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 수 있다.

본 발명에서 사용하는 폴리프로필렌은 보다 바람직하게는 (3)식을 만족시키고, 특히 바람직하게는 (4)식을 만족시킨다. 이를은, 예컨대 HMS-PP의 험기당에 의해 조제가 가능하고, 길이방향의 강성을 더욱 향상 시킬 수 있다.

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.56 \quad (3)$$

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.62 \quad (4)$$

상기 식(2)를 만족시키는 폴리프로필렌은 예컨대, 용융장력(MS)이 높은 미른바, 고용융장력 폴리프로필렌(High Melt Strength-PP ; 이하, HMS-PP라 기재)과 범용 폴리프로필렌을 혼합하거나, 범용 폴리프로필렌의 주쇄골격 중에 장쇄분기 성분을 공증합, 그레프트증합 등으로 도입하여, 폴리프로필렌의 용융장력(MS)을 높게 하는 것에 의하여 얻을 수 있다. 이와 같은 HMS-PP를 혼합하는 것에 의해, 횡연신 시의 증배향 결정의 쪽방향으로의 재배열을 억제할 수 있다.

본 발명의 제1의 형태 및 제2의 형태에 있어서, 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 멀트플로우레이트(MFR)는 제약성의 관점에서 1~30g/10분의 범위에 있는 것이 바람직하다. 멀트플로우레이트(MFR)가 1g/10분 미만이면, 용융압출 시에 어립이 상승하거나, 알출원료의 치관에 장시간을 요하는 등의 문제점이 발생하는 경우가 있다. 멀트플로우레이트(MFR)가 30g/10분을 넘으면, 제약된 필름의 두께 불균일이 크게 되는 등의 문제점이 발생할 경우가 있다. 멀트플로우레이트(MFR)는 보다 바람직하게는 1~20g/10분이다.

본 발명의 제1의 형태 및 제2의 형태에 있어서, 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌의

에소펜타드 분율(■ ■ ■ ■ ■)은 90~99.5%인 것이 바람직하고, 94~99.5%인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 에소펜타드 분율(■ ■ ■ ■ ■)이란, 폴리프로필렌에 있어서의 미소탁릭의 입체구조를 적정반영하는 지표이다. 에소펜타드 분율(■ ■ ■ ■ ■)을 90~99.5%로 하는 것으로, 치수안정성이 우수하고, 내열성, 강성, 방습성, 내막흡성 등이 현저하게 향상된 폴립을 만정제조할 수 있으므로, 인쇄, 코팅, 증착, 주머니 제작, 라미네이트 가공 등의 폴립을 가공 품질에 있어서, 높은 미차가공성을 갖는 폴립을 제공할 수 있다. 에소펜타드 분율(■ ■ ■ ■ ■)이 90% 미만이면, 폴립으로 하였을 때의 액이 저하하고, 열수축률이 낮게 되는 경향이 있기 때문에, 인쇄나 코팅이나 증착이나 주머니 제작 및 라미네이트 가공 등의 미차가공성이 저하하는 일이 있고, 수증기 투과율도 높게 되는 일이 있다. 에소펜타드 분율(■ ■ ■ ■ ■)이 99.5%를 넘으면, 제막성이 저하하는 일이 있다. 에소펜타드 분율(■ ■ ■ ■ ■)은 더욱 바람직하게는 95~99%, 가장 바람직하게는 96~98.5%이다.

본 발명의 제1의 형태 및 제2의 형태에 있어서, 미죽연신 폴리프로필렌 폴름에 사용되는 폴리프로필렌의 이소탁릭인덱스((1))는 92~99.8%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이소탁릭인덱스((1))가 92% 미만이면, 폴름으로 하였을 때의 탄력이 저하되고, 압수축율이 크게 되어 방수성이 악화하는 등의 문제점이 발생하는 일이 있다. 또, 이소탁릭인덱스((1))가 99.8%를 넘으면, 제막성이 악화하는 경우가 있다. 이소탁릭인덱스((1))는 보다 바람직하게는 94~99.5%이다.

본 발명의 제1의 형태 및 제2의 형태의 미죽연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 경제성의 관점 등으로부터, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위에서 본 발명의 미죽연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 때에 생성된 부스러기 필름이나, 다른 필름을 제조할 때에 생성된 부스러기 필름, 그 외 수지를 필름드 사용하여도 상관없다.

본 발명의 제1의 형태 및 제2의 형태의 이축연신 플리프로필렌 필름에 사용하는 플리프로필렌은 주로 프로필렌의 단독증합체로 이루어지고, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 다른 불포화탄화수소의 단량체 성분이 공증합된 증합체이어도 좋고, 프로필렌과 프로필렌 미외의 단량체 성분이 공증합된 증합체가 블랜드되어도 좋다. 이와 같은 공증합성분이나 블랜드물을 구성하는 단량체 성분으로서, 예컨대, 에틸렌, 프로필렌(공증합된 블랜드물의 경우), 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸펜텐-1, 3-에틸부텐-1, 1-헥센, 4-메틸펜텐-1, 5-에틸펜센-1, 4-옥тен, 1-데센, 1-도데센, 비닐시클로헥센, 스티렌, 알립벤젠, 시클로펜тен, 노르보르네, 5-메틸-2-노르보르네 등이 열거된다.

여기서, 상기한 용융장력(MS), 엘트플로우레이트(MFR),  $\eta$ 값, 메소펜타드 분율(미리온), 이소탁틱인덱스(IID) 등의 플라스틱성질의 특성값은 제막 전의 원료첨가물을 사용하여 측정하는 것이 바람직하지만, 제막 후의 필름을  $60^{\circ}\text{C}$  이하의 온도의  $\eta$ -렌던으로 2시간 정도 압출하고, 불순물·첨가물을 제거 후,  $130^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 이상 진공건조한 것을 샘플로서 사용하여 측정할 수도 있다.

다음에, 본 발명의 제3의 형태로서, 트루톤비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하는 이축연신 폴리프로필렌 품목에 관해서 설명한다.

제3의 형태는 트루톤 비가 30이상의 폴리프로필렌을 활용하는 미죽연고를 말합니다.

여기서, 트루톤비는 유입압력손실법을 사용하고, Cogswell의 미론[Polymer Engineering Science, 12, 64(1972)]에 따라서, 측정을 수행하였다. 여기서 말한 트루톤비란, 지수계수로 근사한 신장점도-신장 변형속도 곡선, 전단점도-전단 변형 속도곡선으로부터 구한  $230^{\circ}\text{C}$ , 변형속도 60s<sup>-1</sup>에서의 신장점도와 전단점도의 비이다.

제3의 '형태의 미죽연신' 폴리프로필렌 필름은 트루톤비가 300이상의 폴리프로필렌을 할유하는 것에 의해, 폴리프로필렌 필름을 제조할 수 있다. 즉, 상기 트루톤비가 300이상의 폴리프로필렌이 황연신 시의

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 험유되는 폴리프로필렌의 트루톤비는 어느 정도 높을 수록 바람직하지만, 너무 지나치게 높으면 세탁성이 악화하거나, 표면헤이즈가 악화하는 경우가 있다. 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 험유되는 트루톤비는 보다 바람직하게는 350이상, 더욱 바람직하게는 400이상으로 한다.

상기와 같은 트루튼비가 3001상의 폴리프로필렌을 얻는 데는 고분자량 성분을 많이 함유하는 폴리프로필렌을 블렌드하는 방법, 분기구조를 지닌 울리고마나 폴리마을 블렌드하는 방법, 일본특허공개 소 62-121704호, 공보에 기재되어 있는 바와 같이 폴리프로필렌 분자 중에 장쇄분기 구조를 도입하는 방법, 또는 특허 제2869606호, 공보에 기재되어 있는 바와 같이 장쇄분기율을 도입하지 않고, 용융장력과 고유점도를 정화온도, 용점이 각각 특정의 관계를 만족하고, 또한, 비데크크릴렌 압출잔울이 특정의 범위에 있는 직쇄상의 결정성 폴리프로필렌으로 하는 방법 등, 폴리프로필렌의 용융장력(MS)을 높이는 방법이 바람직하게 사용된다.

본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름에는 이를 용융장력(HS)이 높은 폴리프로필렌, 즉, 고용융장력 폴리프로필렌(High Melt Strength-PP : 미하 HMS-PP라 기재) 중, 폴리프로필렌 분자 중에 장쇄분자를 도입하여, 용융장력을 높인 HMS-PP를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 장쇄분자를 도입하여 용융장력을 높인 HMS-PP의 구체적에서는 Basell사 제작 HMS-PP(타입명 : PF-814 등), Borealis사 제작 HMS-PP(타입명 : EB-1304MS 등), Dow사 제작 HMS-PP(타입명 : D201 등) 등이 열거된다.

콜리프로필렌의 장쇄분기의 정도를 나타내는 지표값으로서, 하기 식으로 나타내어지는 분기 지표가 열거된다.

### § 1. *Plurals*

여기서,  $[-n]$ 는 장쇄분기를 갖는 폴리프로필렌의 고유점도이고,  $[-n_1]$ 는 장쇄분기를 갖는 폴리프로필렌과 설계점으로 동일의 축량평균분자량을 갖는 질색분산의 결정성 폴리프로필렌의 고유점도이다. 또, 고유

점도는 테트라인에 용해된 시료에 관해서 공자의 방법으로 135°C에서 측정한다. 또, 중립평균분자량은 N.L. Mc. Connell에 의하여, American Laboratory, May, 63-75(1978)에 발표되어 있는 방법, 즉 저각도 레이저광 산란광도 측정법으로 측정된다.

본 발명의 제3의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 트루톤비가 300이상의 폴리프로필렌의 분기지수는 0.95이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.90이상이다. 분기지표가 0.95를 넘으면, HMS-PP의 험기효과가 저하하고, 필름으로 하였을 때의 길이방향의 영률이 풍용분하게 되는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 0.90이하의 것이다.

본 발명의 제3의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 트루톤비가 300이상의 폴리프로필렌의 용융장력(MS)은 3~100cN의 범위에 있는 것이 바람직하다. 용융장력(MS)이 300이상이면, 필름으로 하였을 때의 길이방향의 영률이 풍용분하게 되는 경우가 있다. 용융장력(MS)이 필수로 길이방향의 영률은 높게 되는 경향이 있으나, 용융장력(MS)이 100cN을 넘으면, 제막성미 악화하는 경우가 있다. HMS-PP의 용융장력(MS)은 보다 바람직하게는 4~80cN, 더욱 바람직하게는 5~40cN, 더욱 보다 바람직하게는 5~20cN이다.

본 발명의 제3의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 트루톤비가 300이상의 폴리프로필렌의 혼합량은 특히 제한되지는 않으나, 1~60증량%인 것이 바람직하고, 비교적 소량 험기하여도 어느 정도의 효과가 보이는 것이 특징이다. 혼합량이 1증량 미만으로는 흡연신성이 악화하거나, 길이방향의 강성향상 효과가 적게 되는 경우가 있고, 60증량%를 넘으면 흡연신성이 악화하거나, 필름의 풍격내성 헤이즈 등이 악화하는 경우가 있다. 트루톤비가 300이상의 폴리프로필렌의 혼합량은 보다 바람직하게는 2~50증량%, 더욱 바람직하게는 3~40증량%이다.

본 발명의 제4의 형태는 트루톤비가 160이상의 폴리프로필렌으로 이루어지는 미축연신 폴리프로필렌 필름이다.

본 발명의 제4의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름은 트루톤비가 160이상의 폴리프로필렌으로 이루어지는 것에 의해, 범용의 증·횡 순차 미축연신법에 있어서, 지금까지 곤란하였던 길이방향의 강성이 높은 미축연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 수 있다.

본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 트루톤 비는 높을 수록 바람직하지만, 너무 지나치게 높으면, 제막성이 악화하거나, 표면헤이즈가 악화하는 경우가 있다. 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 트루톤비는 보다 바람직하게는 18이상, 더욱 바람직하게는 20~50, 가장 바람직하게는 20~45이다. 이를은 예컨대, 하기애 나타내는 바와 같은 HMS-PP의 험기량에 의해 조정이 가능하고, 길이방향의 강성을 더욱 향상시킬 수 있다.

상기한 바와 같은 트루톤비가 160이상의 폴리프로필렌은, 예컨대 하기애 나타낸 바와 같은 용융장력(MS)이 높은, 즉 고용융장력 폴리프로필렌(High Melt Strength-PP; 이하 HMS-PP라 기재)과 범용 폴리프로필렌을 혼합하거나, 범용 폴리프로필렌의 주체골격 중에 장쇄분기 성분을 공중합, 그래프트중합 등으로 도입하여, 폴리프로필렌의 용융장력(MS)을 높게 하는 것에 의하여 얻을 수 있다. 즉, 이와 같은 HMS-PP에 의해, 흡연신 시의 증배합 과정의 쪽방향으로의 재배열을 억제할 수 있다.

본 발명의 제4의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 트루톤비가 160이상이면 특히 제한은 없으나, 예컨대, 이하에 나타내는 성질을 갖는 폴리프로필렌을 함유하는 것이 바람직하다.

즉, 트루톤비가 300이상인 폴리프로필렌을 함유하고, 트루톤비를 160이상으로 하는 것이 바람직하다. 트루톤비가 300이상의 폴리프로필렌은 예컨대, 용융장력(MS)이 높고, 아른바 고용융장력 폴리프로필렌(High Melt Strength-PP; 이하 HMS-PP라 기재)과 범용 폴리프로필렌을 혼합하거나, 범용 폴리프로필렌의 주체골격 중에 장쇄분기 성분을 공중합, 그래프트 중합 등으로 도입하여 폴리프로필렌의 용융장력(MS)을 높게 하는 것에 의하여 얻을 수 있다. 이와 같은 HMS-PP에 의해, 흡연신 시의 증배합 과정의 쪽방향으로의 재배열을 억제할 수 있다.

본 발명의 제3의 형태 및 제4의 형태에 있어서, 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 웰트를 로우레이트(MFR)는 제막성의 관점에서 1~30g/10분의 범위에 있는 것이 바람직하다. 웰트를 로우레이트(MFR)가 1g/10분 미만이면, 용융압출 등에 여압이 상승하거나, 압출원료의 치환에 장시간을 요구하는 등의 문제점이 발생하는 경우가 있다. 웰트를 로우레이트(MFR)가 30g/10분을 넘으면, 제막된 필름의 두께 불균일이 크게 되는 등의 문제점을 발생하는 경우가 있다. 웰트를 로우레이트(MFR)는 보다 바람직하게는 1~20g/10분이다.

본 발명의 제3의 형태 및 제4의 형태에 있어서, 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 메소펜타드 분율(■ ■ ■ ■)은 90~99.5%인 것이 바람직하고, 94~99.5%인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 메소펜타드 분율(■ ■ ■ ■)이란, 폴리프로필렌에 있어서의 미소탁릭의 입체구조를 직접 반영하는 지표이다. 메소펜타드 분율(■ ■ ■ ■)을 90~99.5%로 하는 것으로, 차수안정성이 우수하고, 내열성, 강성, 방습성, 내약성 등이 현저하게 향상된 필름을 양성 제조할 수 있으므로, 인쇄, 코팅, 증착, 주머니 제작, 라미네이트 가공 등의 필름 가공공정에 있어서, 높은 미차가공성을 갖는 필름을 제공할 수 있다. 메소펜타드 분율(■ ■ ■ ■)이 90% 미만이면, 필름으로 할 때의 탄력이 저하하고, 열수축률이 크게 되는 경향으로 있기 때문에, 인쇄나 코팅이나 증착이나 주머니 제작 및 라미네이트 가공 등의 미차가공성이 저하하는 일이 있고, 수증기 투과율도 높게 되는 일이 있다. 메소펜타드 분율(■ ■ ■ ■)이 99.5%를 넘으면, 제막성이 저하하는 일이 있다. 메소펜타드 분율(■ ■ ■ ■)은, 더욱 바람직하게는 95~99%, 가장 바람직하게는 96~98.5%이다.

본 발명의 제3의 형태 및 제4의 형태에 있어서, 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 미소탁릭인덱스(I1)는 92~99.8%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 미소탁릭인덱스(I1)가 92% 미만이면, 필름으로 하였을 때의 탄력이 저하하여 열수축률이 크게 되어, 방습성이 악화하는 등의 문제점이 발생하는 일이 있다. 또, 미소탁릭인덱스(I1)가 99.8%를 넘으면, 제막성이 악화하는 경우가 있다. 미소탁릭인덱스(I1)는 보다 바람직하게는 94~99.5%이다.

본 발명의 제3의 형태 및 제4의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌은 경제성의

본 발명 등으로부터, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위에서, 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 때에 생성된 부스러기 필름이나, 다른 필름을 제조할 때에 생성된 부스러기 필름, 그 외 수지를 블랜드 사용하여도 상관없다.

본 발명의 제3의 형태 및 제4의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 주로 프로필린의 단체종합체로 이루어지고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위에서, 다른 블포화탄화수소의 단량체 성분이 공중합된 중합체이더라도 좋고, 프로필렌과 프로필렌, 이외의 단량체 성분이 공중합된 중합체가 블랜드되어도 좋다. 이와 같은 공중합 성분이나 블랜드를 구성하는 단량체 성분으로서, 예컨대, 에틸렌, 프로필렌(공중합된 블랜드를 경우), 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸펜텐-1, 3-메틸부텐-1, 1-헥센, 4-에틸펜텐-1, 5-에틸헥센-1, 1-옥тен, 1-데센, 1-도데센, 비닐시클로헥센, 스티렌, 알킬벤젠, 시클로펜텐, 노르보르네, 5-메틸-2-노르보르네 등이 열거된다.

여기서, 상기한 트루트비, 용융장력(MS), 멜트클로우레이트(MFR),  $g/10$ , 메소펜타드 분율( $\eta_{sp}/c$ ), 미소 타릭민데스( $\eta_1$ ), 등의 폴리프로필렌의 특성값은 제막 전의 원료점수를 사용하여 측정하는 것이 바람직하지만, 제막 후의 필름을  $60^\circ\text{C}$  미하의 온도의  $\eta$ -펜탄으로 2시간 정도 암출하여, 물순율·첨가물을 제거 후,  $130^\circ\text{C}$ 에서 2시간 이상 진공건조한 것을 샘플로서 사용하여 측정할 수도 있다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태 및 제4의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에서는, 강력하, 제막성·향상의 관점으로부터 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제가 1종 이상 혼합된다. 여기서, 말한 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제란, 안정한 고배율·연신을 가능하게 하는 가소제를 말한다. 이와 같은 첨가제가 혼합되지 않으면, 본 발명의 특성이 충분하게 발휘될 수 없고, 제막성도 떨어지는 것이 된다. 이와 같은 첨가제로서는 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지의 1종 이상이 고배율·연신, 베리어성·향상의 관점으로부터 바람직하게 사용된다.

여기서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지란, 수산기, 카르복실기, 할로겐기, 슬포기 또는 그들의 변성체 등으로 이루어지는 극성기를 갖지 않는 석유수지이고, 구체적으로는 석유계 블포화 탄화수소를 원료로 하는 시클로펜타디엔에 또는 고급음리핀계 탄화수소를 주원료로 하는 수지이다.

또한, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지의 글라스 전이점 온도(이하,  $T_g$ 로 간략한다)는  $60^\circ\text{C}$  이상인 것이 바람직하다. 글라스 전미온도( $T_g$ )가  $60^\circ\text{C}$  미만에서는 강성의 향상효과가 적게 되는 일이 있다.

또, 석유수지에 수소를 첨가하고, 그 수소첨가율을 90% 이상, 바람직하게는 99% 이상으로 한 수소첨가(이하, 수첨이라 간략하는 일이 있다)석유수지가, 특히 바람직하게 사용된다. 대표적인 수소첨가 석유수지로서는 예컨대, 글라스 전미온도( $T_g$ )가  $70^\circ\text{C}$  이상이고, 수소첨가율 99% 이상의 폴리디시클로펜타엔 등의 저환족 석유수지를 수 있다.

또한, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지란, 수산기, 알데하يد기, 케톤기, 카르복실기, 할로겐기, 슬포기 또는 그들의 변성체 등으로 이루어지는 특성기를 갖지 않는 테르펜수지, 즉( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ )의 조성의 탄화수소 및 이들로부터 도입되는 변성화합물이다. 여기서,  $n$ 은 2~20의 자연수이다.

테르펜수지는 테르페노이드라 불리는 것도 있고, 대표적인 화합물로서는 피년, 디펜텐, 카렌, 밀센, 오시멘, 리모넨, 테르피클렌, 테르피넨, 사비넨, 트리시클린, 비사보렌, 정기비렌, 산타렌, 칼포렌, 밀렌, 토랄렌 등이 있고, 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 경우, 수소를 첨가하고, 그 수소첨가율을 90% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 특히 99% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 수첨  $\alpha$ -피년, 수첨  $\beta$ -디펜텐 등이 특히 바람직하게 사용된다.

상기 석유수지 또는 테르펜수지의 브루가로서는 100이상이 바람직하고, 더욱, 바람직하게는 50이상, 특히 바람직하게는 10이하의 것이 좋다.

첨가제의 첨가량은 그 가소화 효과가 발휘되는 양이 좋으나, 상기 석유수지 및 테르펜수지의 첨가량을 합해서, 0.1~30중량%인 것이 바람직하다. 상기 수지의 혼합률이 0.1중량% 미만에서는 연신성, 길이방향의 강성의 향상효과가 적게 되거나, 투명성이 악화하는 경우가 있다. 또, 30중량%를 넘으면, 열차수안정성이 악화하거나, 필름 표면에 상기 첨가제가 블리드 미듯하여 활성이 악화하는 경우가 있다. 첨가제의 혼합률은 석유수지 및 테르펜수지의 첨가량을 합해서, 보다 바람직하게는 1~20중량%이고, 더욱 바람직하게는 2~15중량%이다.

또, 첨가제로서 극성기를 함유하는 석유수지 및/또는 테르펜수지를 사용한 경우에는 폴리프로필렌과 상용성이 악화하는 점에서, 필름 내부에 보마드(weld)가 현성되기 쉽고, 수증기 투과율이 높게 되고, 또, 대전방지제나 흡제의 블리드 미듯을 악화시킬 가능성이 있다.

폴리프로필렌에 상용하고, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 구체예로서는 예컨대, 토넥스사 제작 '에스코트' (타입명 : E5300시리즈 등), 앤스하라케미컬사 제작 '폴리아론' (타입명 : P-125 등), 코우센 가가루 고교 가부시끼기이사 제작 '아트온' (타입명 : P-125 등) 등이 열거된다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름은 적어도 한쪽면에 금속증착층을 형성하는 것에 의해, 가스베리어성이 높은 금속증착 필름으로 할 수 있다.

또, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태, 및 제4의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름은 적어도 한쪽면에 폴리에스테로 우레탄계 수지의 피복층, 금속증착층을 형성하는 것에 의해, 상기 금속증착층 필름에 비교하여, 가스베리어성이 더 높은 금속증착 필름으로 할 수 있다.

금속증착 후에 무수한 가스베리어성을 얻은 상에, 상기 피복층은 수용성 및/또는 수분산성의 가교된 폴리에스테로 우레탄계 수지와 수용성의 유기용제의 혼합용제를 도포, 건조하는 것에 의해 형성된 것이 바람직하다.

피복층에 사용하는 폴리에스테로 우레탄계 수지는 디카르본산과 디올성분을 에스테르화한 폴리에스테로

플리움과 플리시아네이트, 또는 수지에 의하여, 쇠신장제로 이루어지는 것이다.

피복층에 사용하는 플리에스테르 우레탄계 수지의 디카르복실산 성분으로서는 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 아디핀산, 트리메틸아디핀산, 세바신산, 마른산, 디메틸마른산, 속신산, 글루타르산, 피메린산, 2,2-디에틸그루타르산, 아젤리인산, 프마르산, 밀리인산, 이타콘산, 1,3-시클로펜타디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,4-나프탈산, 디페닌산, 4,4'-옥시안식향산, 2,5-나프탈렌디카르복실산 등을 사용할 수 있다.

피복층에 사용하는 플리에스테르 우레탄계 수지의 디플로글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 지방족글리콜, 1,4-시클로헥산디에탄올 등의 방향족 디올, 플리에틸렌글리콜, 플리프로피렌글리콜, 플리티트라에틸렌글리콜 등의 플리(옥시알킬렌)글리콜 등이 열거된다.

또, 피복층에 사용하는 플리에스테르 우레탄계 수지는 디카르복실산 성분, 디올 성분 외에,  $\alpha$ -옥시안식향산 등의 옥시카르복실산 등이 공통화되어 있어 있어도 좋고, 또한 이를은 선형상 구조이지만, 3가 이상의 에스테르형성 성분을 사용하여 분기상 플리에스테르로 할 수도 있다.

플리이소시아네이트로서는 헥사메틸렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 툴릴렌디이소시아네이트, 이소포른디이소시아네이트, 테트라에틸렌디이소시아네이트, 크실렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 툴릴렌디이소시아네이트와 트리메타늄프로판의 부가물, 헥사메틸렌디이소시아네이트와 트리메티늄에탄의 부가물 등을 할 수 있다.

또, 쇠신장제로서는 펜던트카르복실기 함유 디옵세나 예컨대, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 헥사메틸렌글리콜, 네오펠릴글리콜 등의 글리콜류, 또는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 페닐렌디아민, 툴릴렌디아민, 디페닐디아민, 디아민디페닐에탄, 디아미노다페닐에탄, 디아미노시클로헥실메탄 등의 디아민류 등이 열거된다.

플리에스테르 우레탄계 수지의 구체예로서는 다이니폰 잉크 가가쿠 고교 가부시끼가이사 제작 '하이드란' (타입명 : AP-40F 등) 등이 열거된다.

또, 상기 피복층을 형성할 때, 피복층의 피막성형성 및 기층과의 접착력을 향상시키기 위해 서, 도제(塗料)에 수용성의 유기용제로서, N-메틸피클리돈, 에틸셀로솔브아세테이트, 디메틸포름아이드의 적어도 1종 이상을 첨가하는 것이 바람직하다. 특히, N-메틸피클리돈이 피막성형성과 기재의 접착성을 향상시키는 효과가 커서 바람직하다. 첨가량은 상기 플리에스테르 우레탄계 수지 100중량부에 대해 1~15중량부가 도제의 인화성 및 쥐기약화 방지의 점으로부터 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3~10중량부이다.

또한, 수분산성 플리에스테르 우레탄 수지에 가교 구조를 도입하고, 피복층과 기판의 접착성을 높이는 것이 바람직하다. 이와 같은 도액(塗液)을 얻는 수단으로서는 일본특허공개 소63-15816호(공보), 일본특허공개 소63-256651호(공보), 일본특허공개 평5-152159호(공보)의 방법이 열거된다. 가교성 성분으로서, 이소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 아민계 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 가교제를 첨가하는 것이 열거된다. 이를 가교제는 상술의 플리에스테르 우레탄 수지와 가교하고, 기층과 금속증착막의 접착성을 높이는 것이다.

가교제로서 사용하는 이소시아네이트계 화합물로서는 예컨대, 살기한 툴루엔디이소시아네이트, 크실렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포른디이소시아네이트 등이 예시되지만, 이를에 한정되지 않는다.

또, 가교제로서 사용하는 에폭시계 화합물로서는 예컨대, 비스페놀A의 디글리시딜에테르 및 그 올리고머, 수소화비스페놀A의 디글리시딜에테르 및 그 올리고머, 오르토포탈산디글리시딜에테르, 이소프탈산디글리시딜에테르, 테레프탈산디글리시딜에테르, 아디핀산디글리시딜에테르 등이 예시되지만, 이를에 한정되지 않는다.

가교제로서는 사용하는 아민계 화합물로서는 예컨대, 멜라민, 요소, 벤조구아민 등이 아민 화합물 및, 상기 아민화합물에 포름알데이드나 탄소수가 1~6의 알콜을 부가축합시킨 아미노수지, 헥사메틸렌디아민, 트리에탄올아민 등이 예시되지만, 이를에 한정되지 않는다.

식품위생성 및 기재의 접착성의 점으로부터, 상기 피복층에는 아민계 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 가교제로서 사용하는 아민계 화합물의 구체예로서는 다이니폰 잉크 가가쿠 고교 가부시끼가이사 제작 '벳카민' (타입명:APM 등) 등이 열거된다.

이소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 아민계 화합물로부터 선택되는 가교제의 첨가량은 상기 수용성 플리에스테르 우레탄계 수지와 수용성 유기용제의 혼합용제 100중량부에 대해 1~15중량부가 내약품성 향상 및 내수성 악화방지의 점에서 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3~10중량부이다. 가교제의 첨가량이 1중량부 미만이면, 접착성의 개선효과가 얻어지지 않는 경우가 있고, 또 15중량부를 넘으면, 미반응으로 잔존하는 가교제에 의한다고 추정되는 피복층과 기층의 접착성의 저하가 보이는 경우가 있다.

또, 상기 금속증착용 펄프를 제작하는 시간내로, 상술의 피복층 조성이 완전하게 가교하여 경화하기 때문에, 피복층에는 소량의 가교촉진제를 첨가하여도 좋다.

피복층에 첨가하는 가교촉진제로서는 가교촉진효과가 크게 되므로, 수용성의 산성화합물이 바람직하다. 가교촉진제로서는 예컨대, 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 아디핀산, 트리메틸아디핀산, 세바신산, 마른산, 디메틸마른산, 속신산, 글루타르산, 올론산, 피메린산, 2,2-디에틸글루타르산, 아젤리인산, 프마르산, 밀리인산, 이타콘산, 1,3-시클로펜타디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,4-나프탈산, 디페닌산, 4,4'-옥시안식향산, 2,5-나프탈렌디카르복실산 등을 사용할 수 있다.

이들의 가교촉진제의 구체예로서는 다이니폰 잉크 가가쿠 고교 가부시끼가이사 제작 '카탈리스트' (타입명:PTS 등) 등이 열거된다.

또, 상기 피복층에는 불활성 입자를 첨가하여도 좋고, 불활성 입자로서는 시리카, 알루미나, 탄산칼슘,

황산바륨, 산화마그네슘, 산화아연, 산화티탄 등의 무기염류, 및, 예컨대, 가교풀리에틸렌 입자, 가교마크릴 입자, 가교실리콘 입자 등의 유기고분자 입자가 협기된다. 또, 불활성 입자 이외에도 악스계의 페제 및 이들의 혼합물을 등을 협기하여도 좋다.

상기 피복층은, 기층의 적어도 한쪽면에 0.05~2 $\mu$ m의 두께로 형성되는 것이 바람직하다. 상기 피복층이 0.05 $\mu$ m보다 얕으면, 기층과의 접착성이 악화하여 절은, 악설립이 발생하고, 금속증착 휴의 가스베리어 성능이 악화하는 일이 있다. 상기 피복층이 2 $\mu$ m보다 두꺼우면, 피복층의 경화에 시간을 시간을 요구하고, 상층의 가교 반응이 미완전으로 가스베리어 성능이 악화될 경우가 있고, 또 상기 피복층을 페제와 공정 중에서 상기 기층 상에 형성한 경우, 페제 부스러기의 기층으로의 회수성이 악화하고, 피복층 수지를 중심으로 한 내부 보이드가 다수일 수 있어서, 기계성능이 저하될 경우가 있다.

또, 피복층과 기층의 접착강도는 0.6N/cm 이상이 바람직하다. 피복층과 기판의 접착강도가 0.6N/cm 미만이면, 가공의 공정에서 피복층이 떨어지기 쉬워서, 사용 상의 제한이 크게 될 경우가 있다. 피복층과 기층의 접착강도는 바람직하게는 0.8N/cm 이상이고, 보다 바람직하게는 1.0N/cm 이상이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미죽연신 플리프로필렌 페를의 적어도 한쪽면에 피복층을 형성하고, 금속증착용 페를으로서 사용하는 경우, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미죽연신 플리프로필렌 페의 중심선 평균 조도(Ra)는 최금성, 활성, 틀로킹 방지성의 관점으로부터 0.01~0.5 $\mu$ m가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02~0.2 $\mu$ m이다. 중심선 평균 조도(Ra)가 0.02 $\mu$ m 미만이면, 페를의 활성이 악화하고, 허용성이 저하하는 경우가 있고, 중심선 평균조도(Ra)가 0.2 $\mu$ m을 넘으면, 피복층, 금속증착층을 순차형성한 금속 증착 페를으로 하였을 때에 알루미늄에 페를 등이 발생하고, 가스베리어성이 악화하는 경우가 있다.

또, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미죽연신 플리프로필렌 페의 적어도 한쪽면에 피복층을 형성하고, 금속증착용 페를으로서 사용하는 경우, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미죽연신 플리프로필렌 페의 표면평택은, 증착 후의 금속 광택의 여미(馳美)성을 위해, 135% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 138% 이상이다.

또, 본 발명의 있어서, 피복층을 형성하는 수단으로서는 리버스를코터, 그라비어코터, 로드코터, 에어드터코터 또는 이를 미외의 도포장치를 사용하여 플리프로필렌 페를 제조공정 외에서 피복액을 도포하는 방법이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 페를제조 공정내에서 도포하는 방법으로서, 플리프로필렌 미연신 페를에 피복액을 도포하고, 순차미연신 하는 방법, 일죽연신된 플리프로필렌 페를에 도포하고, 앞의 일죽연신 방향과 직각의 방향으로 더 연신하는 방법 등이 있다. 이 중, 일죽연신된 플리프로필렌 페를에 도포하고, 앞의 일죽연신 방향과 직각의 방향으로 더 연신하는 방법이 피복층의 두께를 균일하게 하고, 또한, 생산성이 향상하는 점에서 가장 바람직하다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미죽연신 플리프로필렌 페를을 금속증착 페를으로서 사용하는 경우에는, 기층의 플리프로필렌에서는 지방산아미드 등의, 유기 페제는 혼기하지 않는 쪽이 피복층 및 금속 증착층의 접착성을 위하여 바람직하다. 그러나, 활성을 부여하고, 작업성이나 구현성을 향상시키기 위해서, 유기 가교성 입자나 무기입자를 소량 첨가하는 것은 허용된다. 기층의 플리프로필렌에 소량 첨가되는 유기 가교성 입자로서는 가교실리콘 입자, 가교풀리메틸메타그릴레이트 입자, 가교풀리스티렌 입자 등이 협기되고, 무기 입자로서는 제올라이트나 탄산칼슘, 산화규소, 규소알루미늄 등을 예시할 수 있다. 이를 입자의 평균 입경은 본 발명의 페를의 투명성을 크게 악화하지 않게 활성을 부여하는 것으로, 0.5~5 $\mu$ m가 바람직하다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미죽연신 플리프로필렌 페를에는, 상기 구성의 금속증착 페를으로서 사용하는 경우를 제외하고, 페를의 대전에 의한 정전기 풍해 방지를 위해, 대전방지제가 바람직하게 첨가된다. 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미죽연신 플리프로필렌 페를에 할당되는 대전방지제는 특히 한정되지는 않으나, 예컨대, 베타인 유도체의 에틸렌옥사이드 부가물, 제4글 아민계 화합물, 알킬디에탄올아민, 지방산 에스테르, 글리세린지방산에스테르, 스테아린산글리세리드 등 또는 이를 혼합물을 수 있다.

또, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미죽연신 플리프로필렌 페를에서는 상기 구성의 금속증착 페를으로서 사용하는 경우를 제외하고, 페제를 첨가하는 것이 바람직하고, 상기 대전방지제와 병용하는 것이 보다 바람직하다. 이것은 JIS용어로 표현되는 엘가소성 수지의 가열성형 시의 유동성, 미형성을 끊게 하기 위해 첨가되는 것이고, 가공기계와 페를표면, 또는 페를 끼리의 사이 마찰력을 조절하기 위해 첨가된다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미죽연신 플리프로필렌 페를에 첨가되는 페제는 특히 한정되지 않으나, 예컨대, 스테아린산아민, 엘산산아미드, 에루카산아미드, 올레인산아미드 등의 아미드계 화합물을 등, 또는 이를 혼합물을 수 있다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미죽연신 플리프로필렌 페를에 첨가되는 대전방지제의 첨가량은 사용하는 페리프로필렌 수지 100중량부에 대하여, 0.3중량부 이상 첨가되고, 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.4~1.5중량부의 범위이다. 또, 대전방지제와 페제의 합계 첨가량은 0.5~2.0 중량부가 대전방지성과 활성의 점에서 보다 바람직하다.

또, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미죽연신 플리프로필렌 페를에는 활성 부여를 위해 무기입자 및/또는 가교 유기입자가 바람직하게 협기된다.

본 발명에서, 무기입자란, 금속화합물의 무기입자를 나타내고, 특히 한정되지는 않지만, 예컨대, 제올라이트, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 알루미나, 실리카, 규산알루미늄, 카愍린, 카愍리나이트, 탈크, 클레이, 규조트, 몬모리온나이트, 산화티탄 등의 입자, 또는 이를 혼합물을 수 있다.

또, 본 발명에서, 가교 유기입자는 가교제를 사용하여 고분자 화합물을 가교한 입자이다. 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미죽연신 플리프로필렌 페를에 첨가되는 가교 유기입자는 특히 한정되지 않으나, 예컨대, 플리머특시실란계 화합물의 가교입자, 플리스티렌계 화합물의 가교

입자, 마크릴계 화합물의 가교입자, 폴리우레тан계 화합물의 가교입자, 폴리에스테르계 화합물의 가교입자, 불소계 화합물의 가교입자, 또는 이들의 혼합물을 볼 수 있다.

또, 무기입자·및 가교·유기입자의 평균입경은 0.5~6㎛의 범위가 바람직하다. 평균입경이 0.5㎛ 미만에서는 활성이 악화되는 일이 있고, 6㎛를 넘으면, 입자의 탑락이나 펌프찌리기를 마찰하였을 때, 펌프 표면에 손상이 쉽게 되는 일이 있다.

무기입자 및/또는 가교 유기입자의 첨가량은 0.02증량%~0.5증량%의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05증량%~0.2증량%의 범위로 하는 것이, 내셔널로킹 방지성, 윤활성 및 투명성의 점에서 바람직하다.

또, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이온교환 플리프로필렌 펩트에는 펩요에 따라서, 상기 이외의 조학제, 열안정제, 산화방지제 등을 혼가시켜도 좋다.

예컨대, 조핵제로서는 소르비를계, 유기인산에스테르금속염계, 유기카르복실산금속염계, 로잔계, 조핵제 등을 0.5중량% 미하, 열안정제로서는 2,6-디-제3-부틸-4-에틸페닐(BHT) 등을 0.5중량% 미하, 산화방지제로서는 테트라akis-(메틸린-(3,5-디-제3-부틸-4-하이드록시-하이드로신나메이트))부단(1,4benzox1010) 등을 0.5중량% 미하의 범위로 첨가하여도 좋다.

다음에, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미축연신 플리프로필린 필름의 적어도 한쪽면에는 상기한 이외의 목적에 있어서도, 철가제, 플리드아웃, 비선역제, 증착역집착용이, 인쇄 용이성, 열입봉성, 부여, 프린트 라이네이트성 부여, 패브릭부여, 헤이즈저감(투명성 부여), 미형성부여, 활성 부여 등의 여러 가지의 목적에 따라서, 공자의 플리프로필린 수지를 적층하는 것이 바람직하다.

이 때, 적층 두께는 0.25mm 이상이고, 또한, 펼침의 전체 두께의 1/20하인 것이 바람직하다. 적층 두께가 0.25mm 미만이면, 막절단 등에 의해 굽밀한 적층이 곤란하게 되고, 전체 두께의 1/2를 넘으면, 기계성능에 미치게 하는 표층의 영향과 미크로파가 되고, 열량의 저하를 일으키고, 펼침의 흉장력성도 더 저하된다. 또, 이 때 적층되는 표층 수지는 반드시 본 발명의 범위를 만족시킬 필요는 없고, 적층 방법은 공압법, 인라인 오프라인 암살라미네이트, 인라인 오프라인 코팅 등이 열거되지만 이를 중 어느 하나에 한정되지는 것은 아니고, 수시 가장 좋은 방법을 선택하면 좋다.

본 발명의 미죽연신 폴리프로필렌 필름의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 적어도 한면의 필름 표면에 코로나 방전처리를 실시하고, 필름 표면의 젖음장력(wetting tension)을  $35\text{mN/m}$  이상으로 하는 것은 인쇄성, 접착성, 대전 방지성 및 헬제의 틀리드 미웃성을 향상시키기 위해 바람직하게 사용할 수 있다. 코로나 방전처리 시의 분위기 가스로서는 공기, 산소, 질소, 탄산가스, 또는 질소/탄산가스 혼합계 등이 바람직하고, 경제성의 관점에서는 공기 중에서 코로나 방법 처리하는 것이 특히 바람직하다.

본 탈영의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 25°C에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 2.56Pa 이상인 것이 바람직하다. 25°C에서의 Y(MD)가 2.56Pa 미만이면, 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 높게되어, 강성이 언밸런스가 된다. 이 때문에, 필름의 탄력이 불충분으로 되는 경우가 있고, 인쇄 시에는 퍼처 어긋남, 라미네이트 시에는 펌름의 신장, 코팅, 증착 및 실시한 품질으로한 경우에는 막구열이 발생하는 등, 필름의 한쪽면성이 불충족 경우가 있다. 25°C에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 용융상태에서 냉각고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 내각 드립 온도, 종연신 조건(온도, 배출 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결점성( $\text{M}_{11}$  등에 따른), 인쇄 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합함 등에 의해 제어할 수 있고, 본 탈영의 특성은 순상시키지 않는 범위에서 적당최적한 제작조건 원리를 선정하면 좋다. 25°C에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 보다 바람직하게는 2.76Pa 이상, 더욱 바람직하게는 3.06Pa 이상, 가장 바람직하게는 3.26Pa 이상이다.

발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미축연신 플리프로필렌 필름의 80°C에서의 길이방향의 영률( $\gamma(MD)$ )은 0.46Pa 이상인 것이 바람직하다. 80°C에서의 길이방향의 영률( $\gamma(MD)$ )이 0.46Pa 미만이면, 필름 가공시에 항장력성이 불충분으로 되는 일이 있다. 80°C에서의 길이방향의 영률( $\gamma(MD)$ )은 용융상태에서 냉각고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 냉각 드럼 온도, 중연신 조건(온도, 배출 등), 사용하는 플리프로필렌의 결정성(III, II 등에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당조절한 제작조건, 원료를 선정하면 좋다. 80°C에서의 길이방향의 영률( $\gamma(MD)$ )은 보다 바람직하게는 0.56Pa 이상, 더욱 바람직하게는 0.66Pa 이상이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름은 길이방향의 명률(Y(MD))과 폭방향의 명률(Y(TD))에 의해 나타내지는  $\frac{Y(MD)}{Y(TD)}$

$$m_i = Y(\text{ND}) / (Y(\text{ND}) + Y(\text{TD}))$$

미. 25°C에 있어서, 0.4~0.7의 범위에 있는 것이 바람직하다. 여기서,  $\eta_{sp}$ 은 길이방향과 폭방향의 영률의 합에 차지하는 길이방향의 영률의 비율이다. 따라서,  $\eta_{sp} < 0.5$ 의 필름은 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 높고,  $\eta_{sp} > 0.5$ 의 필름은 길이방향과 폭방향의 강성이 실질적으로 밸런스하고 있고,  $\eta_{sp} > 0.5$ 의 필름은 폭방향에 비교하여 길이방향의 강성이 높다.  $\eta_{sp}$ 이 0.4~0.7인 것에 의해, 강성이 밸런스한 대단한 탄력이 강한 필름으로 할 수 있다. 25°C에서의  $\eta_{sp}$ 이 0.4 미만이면, 폭방향에 비교하여 길이방향의 강성이 떨어지고, 강성이 언릴라스가 되기 때문에, 필름이 가공시의 향장력성이 불충분하거나, 필름의 탄력이 불충분이 되는 경우가 있으므로 바람직하지 않다.  $\eta_{sp}$ 이 0.7을 넘으면, 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 현저하게 저하하여 필름의 탄력이 불충분이 되는 경우가 있으므로 바람직하지 않다.

이다. 또 80°C에 있어서도, 동일하게, 폭넓은 0.4~0.7의 범위를 만족시키는 것이 바람직하다.

또, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 25°C에서의 길이방향의 F2값은 40MPa 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 길이방향의 F2값이란, 길이방향 : 15cm, 폭방향 : 1cm의 사이즈로 절단한 시료를 원래 길이 50mm, 인장 속도 300mm/분으로 신장시킬 때의 신도 2회를 때, 시료에 있어서 용력이다. 25°C에서의 길이방향의 F2값이 40MPa 미만이면 인쇄 시에서는 피치 어긋남, 라미네이트 시에는 필름의 선장, 코팅, 증착 등을 실시한 필름으로 한 경우에는 막균열을 발생하는 등, 필름의 항장력성이 부족할 경우가 있다. 25°C에서의 길이방향의 F2값은 보다 바람직하게는 45MPa 이상이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 25°C에서의 길이방향의 F5값은 50MPa 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 길이방향의 F5값이란, 길이방향 : 15cm, 폭방향 : 1cm의 사이즈로 절단한 시료를 원래 길이 50mm, 인장 속도 300mm/분으로 신장시킬 때의 신도 5회를 때, 시료에 있어서 용력이다. 25°C에서의 길이방향의 F5값이 50MPa 미만이면 인쇄 등에서는 피치 어긋남, 라미네이트 시에는 필름의 선장, 코팅, 증착 등을 실시한 필름으로 한 경우에는 막균열을 발생하는 등, 필름의 항장력성이 부족할 경우가 있다. 25°C에서의 길이방향의 F5값은 보다 바람직하게는 55MPa 이상이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 120°C에서의 길이방향의 열수축률은 5% 이상인 것이 바람직하다. 120°C에서의 길이방향의 열수축률이 5%를 넘으면, 인쇄, 라미네이트, 코팅, 증착 등의 가공 시에 온도를 부가하였을 때의 필름의 수축이 크게되고, 막손실이나, 피치어긋남, 주름이 들어감 등의 공정 불량을 투기하는 일이 있다. 120°C에서의 길이방향의 열수축률은 용융상태에서 냉각고화하여, 미연신 시트를 얇을 때의 냉각 드럼 온도, 증면신온도, 배율, 증면신 후의 필름의 이완 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(■ ■ ■, II 등에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당최적한 증면신 조건·원료를 선정하면 좋다. 보다 바람직하게는 120°C에서의 길이방향의 열수축률은 4% 미하이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 120°C에서의 길이방향과 폭방향의 열수축률의 합은 바람직하게는 8% 이상, 보다 바람직하게는 6%이다. 120°C에서의 길이방향과 폭방향의 열수축률이 8%를 넘으면, 인쇄, 라미네이트, 코팅, 증착 등의 가공 시에 온도를 부가하였을 때의 필름의 수축이 크게되고, 막손실이나, 피치어긋남, 주름이 들어감 등의 공정 불량을 투기하는 일이 있다. 120°C에서의 길이방향과 폭방향의 열수축률은 제작조건(용융상태에서 냉각고화하여, 미연신 시트를 얇을 때의 냉각 드럼 온도, 증·횡면신온도, 배율, 증·횡면신 후의 필름의 이완 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(■ ■ ■, II 등에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당최적한 제작조건·원료를 선정하면 좋다. 보다 바람직하게는 120°C에서의 길이방향과 폭방향의 열수축률의 합은 6% 미하이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름의 수증기 투과율은 1.5g/m<sup>2</sup>/d/0.1mm 미하인 것이 바람직하다. 수증기 투과율이 1.5g/m<sup>2</sup>/d/0.1mm를 넘으면, 예컨대, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 내용물을 외기와 차단하는 포장제로서 사용하였을 때의 방습성이 떨어지는 경우가 있다. 수증기 투과율은 제작조건(용융상태에서 냉각고화하여 미연신 시트를 얇을 때의 냉각 드럼 온도, 증·횡면신온도, 배율 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(■ ■ ■, II 등에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위에서 적당최적한 제작조건, 원료를 선정하면 좋다. 보다 바람직하게는 1.2g/m<sup>2</sup>/d/0.1mm 미하이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌은 일변이 길이방향으로 평행한 사방이 1mm인 필름 표면에 있어서, 폭방향에 평행한 2번을 통과하는 폭 40mm 이상의 증파이브릴이 존재하는 것이 바람직하다.

증파이브릴이란, 원자간력 현미경(AFM)에 의한 필름의 표면관찰에 있어서 관찰되는 길이방향에 배향된 파마이브릴을 말한다. 증파이브릴은 어느 정도 물결치거나, 갈라진 것과 같은 형상인 것도 포함한다. 또, 관찰하는 부분에 의해서는 파이브릴이 길이방향에서 어느 정도 기울어진 것과 같은 형태를 취하지만, 파이브릴이 길이방향에 대하여 ±45도 미내에서 폭방향에 비교하여 길이방향에 우선적으로 배향하고 있는 것도 포함한다.

본 발명에서는 일변이 길이방향에 평행한 사방이 1mm의 사이에서 장소를 변경하여, 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 5회 관찰을 수행하였을 때, 얻어진 화상 전체에 폭방향으로 평행한 2번을 통과하는 폭 40mm 이상의 증파이브릴이 1개 이상 관찰 할 수 있는 필름을 증파이브릴이 존재하는 필름이라 정의한다. 이 때, 증파이브릴은 필름의 양면에 관해서 관찰되는 것이 바람직하지만, 어느 하나의 한 쪽의 면에 관해서 관찰되면 좋다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태에서는 상기와 같은 증파이브릴을 도입하는 것에 의해, 필름의 길이방향에 용력이 부가되었을 때, 용력에 대하여, 증파이브릴이 변형되기 어렵기 때문에, 필름의 길이방향의 강성을 대단히 높게 할 수 있다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 증파이브릴은, 일변이 길이방향에 평행한 사방이 1mm인 필름 표면에 있어서, 폭방향에 평행한 2번을 통과한다. 바람직하게는 일변이 길이방향에 평행한 사방이 5mm인 필름 표면에 있어서, 보다 바람직하게는 일변이 길이방향에 평행한 사방이 10mm인 필름 표면에 있어서, 폭방향에 평행한 2번을 통과하는 것이 바람직하다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 증

파이브립은 일변미 길이방향에 평행한 사방이 1mm인 필름표면에 있어서, 1개 이상 존재하면, 필름의 길이방향의 영률을 높게 하여 항장력성을 부여할 수 있으나, 바람직하게는 2개 이상, 보다 바람직하게는 3개 이상, 10개 미하이다. 여기서, 갈라진 증파이브립은 전체 1개라 계측한다. 1번이 길이방향에 평행한 사방이 1mm인 필름 표면에 있어서, 폭방향에 평행한 2번을 통과하는 증파이브립이 1개 이상 존재하지 않는 경우, 파이브립 구조가 길이방향으로 변형되기 쉽고, 결과로서, 필름의 길이방향의 강성이 저하하기 때문에, 필름의 항장력성이 부족하는 일이 있다.

상기와 같은 증파이브립이 많을수록, 필름의 길이방향의 영률은 높게 되는 경향이 있으나, 너무 지나치게 많으면, 표면헤이즈가 높게 되는 일이 있다. 보다 바람직한 형태는 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 더록 바람직한 형태는, 증파이브립은 일변미 길이방향에 평행한 사방이 1mm인 필름 표면에 있어서, 1개 이상 존재하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2개 이상, 더욱 보다 바람직하게는 3개 이상 10개 미하이다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름 갖는 증파이브립의 형태는 일변미 길이방향으로 평행한 사방이 1mm인 필름 표면에 있어서, 1개 이상 존재하는 것이 바람직하고, 상기한 바람직한 범위에 있으면, 충분한 증파이브립이 존재하므로, 파이브립 구조가 변형되기 어렵고, 충분한 항장력성을 갖고, 표면광택이나 가스버리어성이 우수한 필름으로 할 수 있다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 증파이브립의 폭은 필름의 길이방향의 영률을 높게 하여, 항장력을 부여한다고 하는 관점에서, 40mm이상인 것이 바람직하다. 여기서, 증파이브립의 폭이란, 원자간력 현미경(AFM)에 의해 관찰된 화상에 있어서, 폭방향에 평행한 2번의 사이에 폭방향으로 평행한 직선을 화상이 4분할되도록 등간격으로 3개, 4개, 이를 3개의 직선에 따라서 계측되는 증파이브립의 폭의 폭간값이다. 또, 갈라진 증파이브립의 폭은 갈라지지 않는 부분의 폭은 그대로, 갈라지고 있는 부분의 폭은 폭방향에 평행한 직선에 따라서, 전체의 갈라진 부분의 폭을 합계하여 계측하면 좋다. 증파이브립의 폭이 40mm이상이면, 필름의 길이방향으로 응력이 부가된 경우, 증파이브립이 변형되기 쉽기 때문에, 길이방향의 영률이 불충분으로 되고, 항장력성이 부족하는 일이 있다. 증파이브립의 폭이 물수록, 필름의 길이방향의 영률은 높게 되는 경향이 있으나, 너무 지나치게 크면 표면헤이즈가 높게 되는 일이 있다. 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 증파이브립의 폭은 바람직하게는 50mm 이상, 500mm 미하, 보다 바람직하게는 55mm 이상, 200mm 미하, 가장 바람직하게는 80mm 이상, 200mm 미하이다. 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 증파이브립의 폭이 40mm이상이면, 충분한 항장력성을 갖고, 표면헤이즈나, 가스버리어성이 우수한 필름을 얻을 수 있다.

본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 파이브립 구조는 상기한 증파이브립로부터 폭 20mm 전후의 가는 장목상의 파이브립이 성장하고 있는 것이 바람직하고, 이와 같은 형태를 취하는 것으로 마단히 탄력이 있는 필름으로 할 수 있다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 제조에는 풍지의 방법을 사용할 수 있다. 예컨대, 상기 식(1)

$$\log(MS) > -0.611 \log(MFR) + 0.82 \quad (1)$$

를 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌 또는 상기 식(2)

$$\log(MS) > -0.611 \log(MFR) + 0.52 \quad (2)$$

를 만족시키는 폴리프로필렌, 또는 상기 트로튼비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌 또는 상기 트로튼비가 160이상의 폴리프로필렌에 극성기를 설계적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는 극성기를 설계적으로 함유하지 않는 테르펜 수지의 1종 이상을 폭방향 수지를 암풀기에 공급하여 200~290°C의 온도에서 용융시키고, 멀티플터를 지난 후, 슬릿 형상 구름으로부터 압출하고, 냉각용 드럼에 감아서, 시트 형상으로 냉각 고화시켜서 미연신 필름으로 한다. 냉각용 드럼의 온도는 20~100°C로 하고, 필름을 올맞은 정도로 결정화 시키는 것이 미축연신 후의 필름의 증파이브립을 크게, 많게 하는 상으로 바람직하다.

다음에, 일어진 미연신 필름을 공지의 증·침 순차 미연신법을 사용하여 미연신한다. 길이방향으로 고도로 강력화된 미연신 폴리프로필렌 필름을 제조하는 중요한 포인트로서, 증방향(=길이방향)의 연신배율이 열거된다. 풍상의 증·침 순차 미연신 폴리프로필렌 필름을 제작할 때의 증방향의 실효 연신배율은 4.5~5.5배의 범위이고, 배수를 초과하면 안정한 제작이 곤란하고, 황연신으로 필름이 끊어져 버리는 대비하여, 본 발명의 미연신 폴리프로필렌 필름에서는 증방향의 실효 연신배율을 배수 이상으로 하는 것이 바람직하다. 증방향의 실효 연신배율이 배수 미만이면, 충분한 증파이브립이 일어지지 않고, 필름의 길이방향의 강성이 부족할 경우가 있고, 박막화를 수행하였을 때의 필름의 탄력이 불충분이 되는 일이 있다. 증방향의 실효 연신배율은 보다 바람직하게는 2배 미하, 더욱 바람직하게는 배수 이상이다. 이때, 증연신을 적어도 2단계 이상으로 나누어 수행하는 것은 길이방향의 강력화, 증파이브립의 도입 등의 관점에서 바람직한 일이다. 증연신 온도는 안정 제작성과 길이방향의 강력화, 증파이브립의 도입 등의 관점에서 적당한 온도조건을 설정하면 좋고, 120~150°C에 있는 것이 바람직하다. 또, 증연신 후의 냉각 과정에 있어서, 필름의 두께를 굽임이 악화하지 않는 정도로 증방향으로 이완을 부여하는 것은 길이방향의 저수정성의 관점으로부터 바람직하다.

증방향의 실효 연신배율은 1배 미하인 것이 바람직하다. 증방향의 실효 연신배율이 10배를 넘으면, 일어지는 필름의 길이방향의 강성이 부족하거나, 증파이브립이 적게되거나, 제작이 불안정하게 되는 경우가 있다. 증연신 온도는 안정 제작, 두께를 굽임, 길이방향의 강력화, 증파이브립의 도입 등의 관점에서 적당한 온도 조건을 설정하면 좋고, 150~160°C인 것이 바람직하다.

즉방향으로 연신 한 후, 즉방향으로 1% 이상의 미완을 더 부여하면서, 150~180°C에서 열고정하고, 냉각하여 권취하는 것으로, 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름이 얻어진다.

또한, 본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태 및 제4의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름을 금속 증착용 필름으로 할 때, 제조방법의 일예에 관해서 설명하지만, 본 발명은 하기 제조방법에 의해 한정되는 것은 아니다.

예컨대, 상기 식(1)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82 \quad (1)$$

를 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌, 또는 상기 식(2)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52 \quad (2)$$

를 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌에, 또는 상기 트루른비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌 또는 상기 트루른비가 160이상의 폴리프로필렌에 금속 가을, 열처리적으로 함유하지 않는 쇠유수지 및/또는 금속 가을, 열처리적으로 함유하지 않는 테르펜수지의 1종 이상을 혼합한 수지 및/또는 제3의 총의 수지를 준비하고, 이것을 각각의 압출기에 공급하여 200~290°C의 온도에서 용융시키고, 여과필터를 통과시킨 후, 단판(短板) 또는 구금 내로 합류 시켜서, 육적으로 하는 각각의 적층 두께로 슬릿형상 구조으로부터 압출하여, 냉각용 드럼에 감아서, 시트 형상으로 냉각 고화시켜 미연신 필름으로 한다. 냉각용 드럼의 온도는 20~100°C로 하고, 필름을 알맞은 정도로 결정화 시키는 것이 미축연신 후의 필름의 종파이브릴을 크게, 많게 하는 상으로 바람직하다.

이 미연신 적용 필름을 120~150°C의 온도에서 가열하고, 길이방향으로 6배 이상으로 연신하고, 이어서 텐트식 연신기에 도입하여 150~180°C에서 폭방향으로 10배 이하로 연신한 후, 150~180°C에서 미완 열처리하고, 냉각한다. 또한, 필요에 따라서, 기름의 금속 증착층을 형성하는 면 및/또는 반대측의 제3의 면에 공기 또는 절소 또는 탄산가스와 절소의 혼합 분위기 중에서, 코로나 방전처리한다. 이 때, 제3층으로서 가열밀봉층을 적용한 경우에는 높은 접착강도를 얻기 위해서, 코로나 방전처리는 하지 않는 쪽이 바람직하다. 이어서, 상기 필름을 권취하고, 금속증착용 미축연신 폴리프로필렌 필름으로 한다.

또, 가스 베리어 성을 더 높인 필름으로 하는 경우에는 상기 미연신 적용 필름을 120~150°C의 온도에서 가열하고, 길이방향으로 6배 이상으로 연신한 후, 냉각하고, 일축 연신된 필름 기름 상에 상습의 피복층 도제를 코트(필요에 의해 기름 표면을 코로나 방전처리를 수행)하고, 이어서, 텐트식 연신기에 도입하여, 150~180°C에서 폭방향으로 10배 이하로 연신한 후, 150~180°C에서 미완 열처리하고, 냉각한다. 또한, 필요에 따라서, 기름의 피복층을 형성한 면 및/또는 반대측의 제3의 면에 공기 또는 절소 또는 탄산가스와 절소의 혼합 분위기 중에서, 코로나 방전처리한다. 이 때, 제3층으로서 가열밀봉층을 적용한 경우에는 높은 접착강도를 얻기 위해서, 코로나 방전처리는 하지 않는 쪽이 바람직하다. 이어서, 상기 필름을 권취하고, 금속증착용 미축연신 폴리프로필렌 필름으로 한다.

본 발명에 있어서, 얻어진 금속증착용 미축연신 폴리프로필렌 필름을 40~60°C에서 에이징을 수행하는 것이, 피복층의 반응이 촉진하는 것에 의해, 기름과의 접착 강도가 향상하고, 또, 금속증착층과의 접착강도도 향상하고, 가스베리어 성능이 향상하기 때문에 바람직하다. 에이징을 수행하는 시간은 12시간 이상이 내약품성 향상의 효과의 점에서 바람직하고, 더욱 바람직하게는 24시간 이상이다.

다음에, 금속증착은 금속의 전공 증착에 의해서 수행하고, 증발원으로부터 금속을 증착시키고, 본 발명에 있어서 얻어진 금속증착용 미축연신 폴리프로필렌 필름의 피복층면 상에 증착층을 형성한다.

미 증발원으로서는 저항가열 방식의 보트형식이나, 복사 또는 고주파 가열에 의한 도개나형식이나, 전자빔 가열에 의한 방식 등이 있으나, 특히 한정되지 않는다.

이 증착에 사용하는 금속으로서는 Al, Zn, Mg, Sn, Si 등의 금속이 바람직하지만, Ti, In, Cr, Ni, Cu, Pb, Fe 등도 사용할 수 있다. 이것의 금속은 그 순도가 99% 이상, 바람직하게는 99.5% 이상의 입상, 로드 형상, 타블렛형상, 와이어 형상 또는 도개나의 형상으로 가공한 것이 바람직하다.

또, 미 증착금속의 중에서 특히, 금속증착층의 내구성, 생산성, 비용면에서, 알루미늄의 증착층을 적어도 한쪽면에 형성한 것이 바람직하다. 이 때, 알루미늄과 동등 또는 순차로, 예컨대, 니켈, 동, 은, 크롬, 아연 등 이외의 금속 성분도 증착할 수 있다.

금속증착층의 두께는 10nm 이상인 것이 고도의 가스베리어 성능을 발현하기 위해 바람직하다. 더욱 바람직하게는 20nm 이상이다. 증착층의 상한은 특히 세우지 않으나, 경제성, 생산성의 점에서 50nm 미만이 보다 바람직하다.

금속증착층의 광택도는 600% 이상이 바람직하고, 700% 이상이 더욱 바람직하다.

또, 금속산화물의 증착층을 부설하여, 가스베리어성이 우수한 투명 가스베리어 필름으로서, 투명포장을 필름 등에 바람직하게 사용된다. 여기서, 금속산화물의 증착막이란, 불완전 산화알루미늄, 불완전 산화규소 등의 금속산화물의 피막이고, 특히 불완전 산화알루미늄이 증착층의 내구성, 생산성, 비용면에서 바람직하다. 이들의 증착방법은 공기의 넝법으로 수행할 수 있고, 예컨대, 불완전 산화알루미늄 막의 경우는 전공도  $10^4$  Torr 이하의 고도의 전공 장치내에서 필름을 주연시키고, 알루미늄 금속을 가열 용융하여 증발시키고, 증발부분에 소량의 산소가스를 공급하고, 알루미늄을 산화시키면서 필름표면에 응집되게시시키고, 증착층을 부설한다. 금속산화물의 증착층의 두께는 10~50nm의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10~30nm의 범위이다. 금속산화물의 증착층의 투광전도는 증착된 후에 산화가 전진하여, 금속산화물의 증착 필름의 광선투과율이 변화하고, 광선투과율은 바람직하게는 70~90%의 범위이다. 광선투과율이 70% 미만으로는 포장주머니로 한 경우에 내용물이 투시되거나, 더러우므로, 바람직하지 않다. 또, 광선투과율이 90%를 넘는 경우는 포장주머니로 한 경우에 가스베리어 성능이 부족하기 쉽게 되므로 바람직하지 않다.

본 발명에 있어서 얻어진 금속증착 미축연신 폴리프로필렌 필름의 피복층과 금속증착층 및 금속산화물 증

착색의 접착강도는  $0.6N/cm$  이상이 바람직하고,  $0.8N/cm$  이상이 더욱 바람직하다. 접착강도가 상기 범위 미만이면, 증착된 필름을 물형상으로 필름 길이로 풀어내고, 이차 가공시에 틈 때, 증착층이 뜯어가서, 가스에 흡수되는 성능이 악화하는 경우가 있다.

또, 본 발명의 이속연신 폴리프로필렌 필름에 금속증착막 및 금속산화막을 증착한 부식한 필름의 가스베리어 성능은 수증기 투과율이  $49\text{m}^2/\text{d}$  미하, 바람직하게는  $1\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$  미하이고, 산소 투과율이  $200\text{ml}/\text{m}^2/\text{d}/\text{MPa}$  미하, 바람직하게는  $100\text{ml}/\text{m}^2/\text{d}/\text{MPa}$ 인 것이 식품 포장주머니로서 사용한 경우에 바람직하다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태, 및 제4의 형태의 이죽연신 폴리프로필렌 필름은 종래의 미죽연신 폴리프로필렌 필름에 비교하여 치수안정성·방습성 등의 중요 특성을 악화시키는 일이 있고, 겔이방형의 강성이 높게 되고, 이것에 의해 필름의 휘금성이 우수해질 뿐만 아니라, 인쇄, 라미네이트, 코팅, 품학, 주머니 제작 등의 필름을 가공시에, 가공 장력에 대한 우수한 항장력성을 나타내고, 악근열이나 인쇄피자, 어긋남 등의 베이스필름을 기반의 트러블을 해소할 수 있다. 또, 종래의 폴리프로필렌 필름에 비교하여, 동일한 두께이어도 겔이방형의 강성이 높고, 항장력성이 우수한 것으로부터, 종래의 미죽연신 폴리프로필렌 필름을 보다 양호하여도 가공 특성을 높이할 수 있다. 이상의 것으로부터, 본 발명의 이죽연신 폴리프로필렌 필름은 포장용, 공업용 등으로 비람직하게 사용할 수 있다.

본 발명의 제5의 형태는 일변미 길이방향으로 평행한 사방이 1mm인 필름 표면에 있어서 폭방향으로 평행한 2변을 통과하는 폭 40mm 이상의 증파이브릴이 존재하는 것을 특징으로 하는 이축연신 폴리프로필렌 필름이다.

증파이브릴이란, 원자간력 현미경(STM)에 의한 필름의 표면관찰에 있어서 관찰되는 길이방향으로 배열된 파이브릴을 말한다. 증파이브릴은 어느 정도 률걸치거나, 겹라진 것과 같은 형상인 것도 포함한다. 또 관찰하는 부분에 의해서는 파이브릴이 길이방향으로부터 어느 정도 기울어진 것과 같은 형태를 취하지만, 파이브릴이 길이방향에 대하여 ±45도 이내로 폭방향에 비교하여 길이방향으로 우선적으로 배열하고 있는 것도 포함한다.

본 발명에서는 일변이 길미방향으로 평행한 사방이 시야에서 장소를 변경하여, 원자간력 현미경 (AFM)을 사용하여 5회 관찰을 수행하였을 때, 일어진 화상 전체에 폭 방향으로 평행한 2번을 통과하는 쪽 40μm 이상의 증파이브릴을 1개 이상 관찰 할 수 있는 필름을, 증파이브릴이 존재하는 필름이라 정의한다. 이 때, 증파이브릴은 필름의 양면에 관해서 관찰되는 것이 바람직하지만, 어느 하나의 한 쪽의 면에 관해서 관찰되도록 한다.

본 발명의 제5의 형태에서는 상기와 같은 종파이브릴을 도입하는 것에 의해, 필름의 길이방향에 응력이 부가되었을 때, 응력에 대하여, 종파이브릴이 변형되기 어렵기 때문에, 필름의 길이방향의 강성을 대단히 높게 할 수 있다.

본 발명의 제5의 형태의 미숙연산 폴리프로필렌 필름이 갖는 증파이브릴은 일변미 길이방향으로 평행한 사방미 1~5㎛의 필름표면에 있어서, 폭방향으로 평행한 2변을 통과한다. 바람직하게는 일변미 길이방향으로 평행한 사방미 5~10㎛의 필름 표면에 있어서, 보다 바람직하게는 일변미 길이방향에 평행한 사방미 10~15㎛의 필름표면에 있어서, 폭방향에 평행한 2변을 통과하는 것이 바람직하다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 플리프로필렌 필름이 갖는 증파이브릴은 베이 길이방향으로 평행한 사방이 1/4인 필름표면에 있어서, 1개 이상 존재하면, 필름의 길이방향의 영률을 높게 하여 항장력성을 부여할 수 있으나, 바람직하게는 2개 이상, 보다 바람직하게는 3개 이상, 10개 이하이다. 여기서, 길리진 증파이브릴은 전체 1개라 계측한다. 일변이 길이방향으로 평행한 사방이 1/4인 필름 표면에 있어서, 폭방향에 평행한 2변을 통과하는 증파이브릴이 1개 이상 존재하지 않는 경우, 파이브릴 구조가 길이방향으로 변형되기 쉽고, 결과로서, 필름의 길이방향의 강성이 저하하기 때문에, 필름의 항장력성이 부족할 경우가 있다.

상가와 같은 종파이브릴이 많을수록, 필름의 길이방향의 영辱은 높게 되는 경향이 있으나, 너무 지나치게 많으면, 표면헤이즈가 높게 되는 일이 있다. 보다 바람직한 형태는 본, 발영의 제5의 형태의 미죽연산 플라스틱필름이 갖는 종파이브릴은 일본이 길이방향으로 평행한 사방이 5%인 필름 표면에 있어서, 1개 이상 존재하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2개 이상, 더욱 보다 바람직하게는 3개 이상 10개 미하나이다.

본 발명의 제5의 형태의 더욱 바람직한 형태는, 종파이브릴은 일변미 길이방향으로 평행한 사방이 10개인 필름을 표면에 있어서, 바람직하게는 1개 이상 존재하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2개 이상, 더 보다 바람직하게는 3개 이상 10개 미하여야 한다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 증파미브릴의 형태는 일변이, 길이방향으로 평행한 사방이 1세인 펩플 표면에 있어서, 1개 이상 존재하는 것이 바람직하고, 상기한 비탈직한 범위에 있으며, 충분한 증파미브릴이 존재하므로, 펩플 구조가 변형되기 어렵고, 충분한 향장력성을 갖고, 펩플액체나 가스에 빠져나설 수 있는 흡수층으로 사용된다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 증파이브릴의 폭은 필름의 길이방향의 영률을 높게 하여, 항장력을 부여한다고 하는 관점에서, 40nm 미상이다. 여기서, 증파이브릴의 폭이란, 원자간력, 현미경(STM)에 의해 관찰된 화상에 있어서, 폭방향에 평행한 2변의 사이에 폭방향으로 평행한 직선을 화상이 4분할되도록 등간격으로 3개 그었을 때 3개의 직선에 따라서 측정되는 증파이브릴의 폭의 평균간격이다. 또, 갈라진 증파이브릴의 폭은 갈라지지 않는 부분의 폭은 그대로, 갈라지고 있는 부분의 폭은 폭방향으로 평행한 직선에 따라서, 전체의 갈라진 부분의 폭을 합계하여 계산하면 좋다. 증파이브릴의 폭이 30nm 미만이면, 필름의 길이방향으로 응력이 부가된 경우, 증파이브릴이 변형되기 쉽기 때문에, 길이방향의 영률이 불충분이 되고, 항장력성이 부족할 경우가 있다. 증파이브릴은 폭이 큼수록, 필름의 길이방향의 영률은 높게 되는 경향이 있으나, 너무 지나치게 크면 표면에 헤마조가 높게 되는 일이 있다. 본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 증파이브릴의 폭은 바람직하게는 50nm 이상 500nm 이하, 보다 바람직하게는 55nm 이상 250nm 미하, 가장 바람직하게는 60nm 미상 200nm 미하의 범위의 것이

다. 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름이 갖는 층파이브릴의 폭이 40nm이상이면, 충분한 항장력성을 갖고, 표면헤이즈나, 가스베리어성이 우수한 필름을 얻을 수 있다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 파이브릴 구조는 상기한 층파이브릴로부터 폭 20nm 전 후의 가는 강력상의 파이브릴이 성장하고 있는 것이 바람직하고, 이와 같은 형태를 취하는 것의 대단히 편리이 있는 편법으로 할 수 있다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에는 종래에 비교하여 용융장력(MS)이 높고, 미른바 고용융장력 폴리프로필렌(HMS-PP)이 함유되는 것이 바람직하다.

상기 HMS-PP는 230°C에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)과 멘트클로우레이트(MFR)가 하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82$$

를 만족시키는 것이 바람직하다.

여기서, 230°C에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)이란, 동양정기제작 멘트텐션티스터를 사용하고, 폴리프로필렌을 230°C에서 가열하여, 용융폴리프로필렌을 압출속도 15m/분으로 토출하여 스트랜드로 하고, 이 스트랜드를 6.5m/분의 속도로 거를 때의 장력을 측정하고, 용융장력(MS)으로 하였다, 단위는 gf이다.

또, 230°C에서 측정하였을 때의 멘트클로우레이트(MFR)란, JIS K6758에 따라서, 2.16kg의 하중 하에서 측정된 멘트클로우레이트(MFR)이고, 단위는 g/10분이다.

또, 상기 HMS-PP는 트루톤비가 300이상인 것이 바람직하다.

여기서, 트루톤비는 유입압력 손실법을 사용하고, Cogswell의 미론[Polymer Engineering Science, 12, 64(1972)]에 따라서 측정을 수행하였다. 여기서, 말한 트루톤비란, 치수계수로 근사한 신장점도-신장 변형속도 곡선, 전단점도-전단 변형곡선으로부터 구한 230°C, 변형속도 60S<sup>-1</sup>에서의 신장점도와 전단점도의 비이다.

상기 HMS-PP의 트루톤비는 일반적으로는 높을수록 바람직하지만, 너무 지나치게 높으면, 제막성이 악화하거나, 표면헤이즈가 악화하는 경우가 있다. 상기 HMS-PP의 트루톤비는 보다 바람직하게는 350이상, 더욱 바람직하게는 400이상 1000이하이다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름은 상기와 같은 HMS-PP를 함유하는 것에 의해, 별용의 증-횡 순차 미축연신법에 있어서, 지금까지 곤란하였던 길이방향의 강성이 높은 미축연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 수 있다. 즉, 상기, HMS-PP가 횡연신 등의 증배향 결정의 폭방향으로의 재배열을 억제한다.

상기와 같은 HMS-PP를 얻는 데는, 고분자량 성분을 많이 함유하는 폴리프로필렌을 불란드하는 방법, 분기 구조를 지닌 폴리고메나 폴리머를 불란드하는 방법, 일본특허공개 소62-121704호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 폴리프로필렌 분자 중에 장쇄분기구조를 도입하는 방법, 또는 특허 제2869606호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 장쇄분기 도입하지 않고, 용융장력과 고유점도, 결정화온도와 융점이 각각 특정의 관계를 만족하고, 또한, 비등크실린 압축잔률이 특정의 범위에 있는 직쇄상의 결정성 폴리프로필렌으로 하는 방법 등이 바람직하게 사용된다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에는, 상기 증 폴리프로필렌 분자 중에 장쇄분기를 도입하여 용융장력을 높인 HMS-PP를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 장쇄분기를 도입하여 용융장력을 높인 HMS-PP의 구체예로서는 Basell사 제작 HMS-PP(타입명 : PF-814 등), Borealis사 제작 HMS-PP(타입명 : BPI30HMS 등), Dow사 제작 HMS-PP(타입명 : D201 등) 등이 열거된다.

폴리프로필렌의 장쇄분기의 정도를 나타내는 지표값으로서, 하기 식으로 나타내어지는 분기지수<sub>g</sub>가 열거된다.

$$g = [n]_w / [n]_{w0}$$

여기서, [n]<sub>w</sub>는 장쇄분기를 갖는 폴리프로필렌의 고유점도이고, [n]<sub>w0</sub>는 장쇄분기를 갖는 폴리프로필렌과 실질적으로 동일의 중량평균분자량을 갖는 직쇄상의 결정성 폴리프로필렌의 고유점도이다. 또, 고유점도는 테트라민에 용해된 시료에 관해서 공지의 방법으로 135°C에서 측정한다. 또, 중량평균분자량은 M.L. McConnell에 의하여, American Laboratory, May, 63-75(1978)에 발표되어 있는 방법, 즉 저각도 레이저광 산란 측정법으로 측정된다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 HMS-PP의 분기지수<sub>g</sub>는 0.95이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.90이하이다. 분기지수가 0.95를 넘으면, HMS-PP의 효과가 저하하고, 필름으로 하였을 때의 길이방향의 영률이 불충분이 되는 경우가 있다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 HMS-PP의 용융장력(MS)은 3~100CN의 범위에 있는 것이 바람직하다. 용융장력(MS)이 3CN 미만이면, 필름으로 하였을 때의 길이방향의 영률이 불충분으로 되는 경우가 있다. 용융장력(MS)이 3CN 미만이면, 필름으로 하였을 때의 길이방향의 영률은 높아지는 경향이 있으나, 용융장력(MS)이 100CN을 넘으면, 제막성이 악화하는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 4~80CN, 더욱 바람직하게는 5~40CN, 더욱 보다 바람직하게는 5~20CN이다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌에 함유되는 HMS-PP의 흡광률은, 특히 제한되는 것은 아니지만, 1~60질량%인 것이 바람직하고, 비교적 소량 험기해도 어느 정도의 효과가 보이는 것이 특징이다. 혼합률이 100% 미만에서는 횡연신성이 악화하거나, 길이방향의 강성향상 효과가 적게 되는 경우가 있고, 상기 범위를 넘으면, 횡연신성이 악화하거나, 필름의 충격내성, 헤이즈 등이 악화하는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 2~50질량%, 더욱 바람직하게는 3~40질량%이다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 230°C에서 측정될 때의

용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(MFR)의 관계가 다음식을 만족시키는 것이 바람직하다.

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52$$

본 발명에 사용하는 폴리프로필렌은 보다 바람직하게는 하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.56$$

을 만족시키고, 특히 바람직하게는

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.62$$

를 만족시키는 것이 바람직하다. 이들은 예컨대, 상기 HMS-PP의 혼기량을 조정하는 것으로, 조제가 가능하고, 길이방향의 강성을 더욱 향상시킬 수 있다.

하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52$$

를 만족시키는 폴리프로필렌은 예컨대, 용융장력(MS)이 높은 이른바, 고용융장력 폴리프로필렌(High Melt Strength-PP, 이하, HMS-PP라 기재)과 범용 폴리프로필렌을 혼합하거나, 범용 폴리프로필렌의 주생골격 중에 장생분기 성분을 공증합, 그라프트증합 등으로 도입하여, 폴리프로필렌의 용융장력(MS)을 높게 하는 것에 의하여 얻을 수 있다. 즉, 미와 같은 HMS-PP에 의해, 길연신 등의 증배열 결정의 쪽방향으로의 재배열을 억제할 수 있다.

본 발명의 제5의 형태의 이축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 트루톤비가 160이상인 것에 바람직하다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 트루톤비는 일반적으로 높을수록 바람직하나, 너무 지나치게 높으면, 제막성이 악화하거나, 표면해미즈가 악화하는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 180이상, 더욱 바람직하게는 20~50, 가장 바람직하게는 20~45의 범위의 것이다. 이를 예컨대, 상기 HMS-PP의 혼기량을 조정하는 것으로, 조제가 가능하고, 길이방향의 강성을 더욱 향상시킬 수 있다.

상기한 바와 같은 트루톤비가 160이상의 폴리프로필렌은 예컨대, 트루톤비가 30이상의 HMS-PP와, 범용 폴리프로필렌을 혼합하거나, 범용 폴리프로필렌의 주생골격 중에 장생분기 성분을 공증합, 그라프트 증합 등으로 도입하여, 폴리프로필렌의 MS를 높게하는 것에 의하여 얻을 수 있다. 즉, 미와 같은 HMS-PP에 의해 길연신 등의 증배열 결정의 쪽방향으로의 재배열을 억제할 수 있다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌의 멜트플로우레이트(MFR)는, 제막성의 관점에서, 1~30g/10분의 범위에 있는 것이 바람직하다. 멜트플로우레이트(MFR)가 1g/10분 미만이면, 용융압출 시에 여압이 상승하거나, 압출원료의 치환에 장시간을 요하는 등의 문제점이 발생하는 경우가 있다. 멜트플로우레이트(MFR)가 30g/10분을 넘으면, 제막된 필름의 두께 불균일이 크게 되는 등의 문제점이 발생하는 경우가 있다. 멜트플로우레이트(MFR)는 보다 바람직하게는 1~20g/10분이다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌의 에소펜타드 분율(이하, E)은 90~99.5%의 것이 바람직하고, 94~99.5%인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 에소펜타드 분율(이하, E)이란, 폴리프로필렌에 있어의 미소탁틱의 입체구조를 직접반영하는 지표이다. 에소펜타드 분율(이하, E)을 90~99.5%로 하는 것으로, 치수인정성이 우수하고, 내열성, 강성, 방습성, 내약품성 등이 현저하게 향상된 필름을 얻을 수 있으므로, 인쇄, 코팅, 증착, 주머니 제작, 라미네이트 가공, 등의 필름을 가공할 때에 있어서, 높은 미차가공성을 갖는 필름을 제공할 수 있다. 에소펜타드 분율(이하, E)이 90% 미만이면, 필름으로 하였을 때의 탄력이 저하되고, 열수축률이 높게 되는 경향이 있기 때문에, 인쇄나 코팅이나, 증착이나 주머니 제작 및 라미네이트 가공 등의 미차가공성이 저하하는 것이고, 수증기 투과율도 높게 되는 일이 있다. 에소펜타드 분율(이하, E)이 99.5%를 넘으면, 제막성이 저하하는 일이 있다. 에소펜타드 분율(이하, E)은 보다 바람직하게는 95~99%, 가장 바람직하게는 96~98.5%의 범위의 것이다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌의 미소탁틱인덱스(I1)는, 92~99.8%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 미소탁틱인덱스(I1)가 92%미만이면, 필름으로 하였을 때의 탄력이 저하하여, 열수축률이 증가되어 방습성이 저하하는 등의 문제점이 발생하는 일이 있다. 또, 미소탁틱인덱스(I1)가 99.8%를 넘으면, 제막성이 악화하는 경우가 있다. 미소탁틱인덱스(I1)는 보다 바람직하게는 94~99.5%이다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 경제성의 관점 등으로부터, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름을 제조할 때에 생성된 부스러기 필름이나, 다른 필름을 제조할 때에 생성된 부스러기 필름, 그 외 수지를 블랜드 사용하여도 상관없다.

본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름에 사용하는 폴리프로필렌은 주로 프로필렌의 단독증합체로 이루어지고, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위로 다른 불포화 탄화수소의 단량체 성분이 공증합된 증합체이며도 좋고, 프로필렌과 프로필렌 이외의 단량체 성분이 공증합된 증합체가 블랜드 되어있어도 좋다. 미와 같은 공증합 성분이나 블랜드들을 구성하는 단량체 성분으로서, 예컨대, 에틸렌, 프로필렌(공증합된 블랜드물의 경우), 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸펜텐-1, 3-메틸부텐-1, 1-헥센, 4-메틸펜텐-1, 5-메틸펜센-1, 1-옥坦, 1-데센, 1-도데센, 비닐시트로헥센, 스티렌, 알릴벤젠, 시클로펜텐, 노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨 등이 열거된다.

여기서, 상기한 폴리프로필렌의 특성값(용융장력(MS), 멜트플로우레이트(MFR), 트루톤비, 오값, 에소펜타드 분율(이하, E), 미소탁틱인덱스(I1))은 제막 전의 원료첨을 사용하여 판정하는 것이 바람직하지만, 제막 후의 필름에 판해서도, 상기 필름을 60°C 이하의 온도의 가열판으로 2시간 정도 압출하고, 블순출, 첨가물을 제거 후, 130°C에서 2시간 이상 전공건조한 것을 샘플로서 사용하여 판정할 수도 있다.

다음에, 본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름에는 강력화, 제막성 향상의 관점으로부터 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제가 1종 이상 혼합된 것이 바탕적하다. 여기서 말한, 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제란, 안정한 고배율 연신을 가능하게 하는 가소제를 말한다. 이러한 첨가제가 혼합되지 않으면, 본 발명의 특성이 충분히 발휘될 수 없고, 충분한 증파이브릴미 염여지지 않고, 또, 제막성도 떨어지는 일이 되는 일이 있다. 마찬가지로 첨가제로서는 극성 기를 simplex적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는 극성기를 simplex적으로 함유하지 않는 테르펜수지의 1종 이상이 고배율 연신, 베리어성 향상의 관점으로부터 바람직하게 사용된다.

여기서, 극성기를 simplex적으로 함유하지 않는 석유수지란, 수산기, 카르복실기, 할로겐기, 슬픈기 또는 그들의 변성체 등으로부터 극성기를 갖지 않는 석유수지이고, 구체적으로는 석유계 폴포화 탄화수소를 원료로 하는 시름로펜타디엔 또는 고급클레페인 탄화수소를 주원료로 하는 수지이다.

또한, 극성기를 simplex적으로 함유하지 않는 석유수지의 글라스 전이점 온도(이하,  $T_g$ 로 간략하다)는 60°C 이상인 것이 바람직하다. 글라스 전이온도( $T_g$ )가 60°C 미만에서는 강성의 향상효과가 적게 되는 일이 있다.

또, 석유수지에 수소를 첨가하고, 그 수소첨가율을 90% 이상, 바람직하게는 99% 이상으로 한 수소첨가(이하, 수첨이라 간략하는 일이 있다)석유수지는, 특히 바람직하게 사용된다. 대표적인 수첨석유수지로서는 예컨대, 글라스 전이온도( $T_g$ )가 70°C 이상이고, 수첨을 99% 이상의 폴리디시름로펜타디엔 등의 지판즉 석유수지를 블수 있다.

또한, 극성기를 simplex적으로 함유하지 않는 테르펜수지란, 수산기, 일데히드기, 케톤기, 카르복실기, 할로겐기, 슬픈기 또는 그들의 변성체 등으로 이루어지는 극성기를 갖지 않는 테르펜수지, 즉(C<sub>11</sub>)의 조성의 탄화수소 및 미음로부터 도입되는 변성화합물이다. 여기서, n은 2~20의 자연수이다.

테르펜수지는 테르페노이드라 불리는 것도 있고, 대표적인 화합물로서는 피년, 디펜텐, 카렌, 밀센, 오시멘, 히모년, 테르피닐렌, 테르피넨, 사비넨, 트리시클렌, 비사보린, 정기버렌, 산단렌, 카포린, 밀린, 트랄렌 등이 있고, 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 경우, 수소를 첨가하고, 그 수소첨가율을 90% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 특히 99% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 수첨  $\beta$ -피년, 수첨  $\beta$ -디펜텐 등이 특히 바람직하게 사용된다.

상기 석유수지 또는 테르펜수지의 브룸가로서는 100이상이 바람직하고, 더욱, 바람직하게는 50이상, 특히 바람직하게는 10이하의 것이 좋다.

첨가제의 첨가량은 그 가소화 효과가 발휘되는 양미 뿐이나, 상기 석유수지 및 테르펜수지의 첨가량을 합해서, 0.1~30중량%인 것이 바람직하다. 상기 수지의 혼합률이 0.1중량% 미만으로서는 연신성, 길이방향의 강성의 향상효과가 적게 되거나, 투명성이 악화하는 경우가 있다. 또, 30중량%를 넘으면, 열차수안정성이 악화하거나, 필름 표면에 상기 첨가제가 틀리드 아웃하여 활성성이 악화하는 경우가 있다. 첨가제의 혼합률은 석유수지 및 테르펜수지의 첨가량을 합해서 보다 바람직하게는 1~20중량%이고, 더욱 바람직하게는 2~15중량%이다.

또, 첨가제로서 극성기를 함유하는 석유수지 및/또는 테르펜수지를 사용한 경우에는 폴리프로필렌과의 상용성이 악화는 것으로부터, 필름 내부에 보이드(void)가 현성되거나, 수증기 투과율이 높게 되고, 또, 대전방지제나 흡제의 틀리드 아웃을 악화시킬 가능성이 있으므로 바람직하지 않다.

이러한, 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 구체예로서는 예컨대, 토넥스사 제작 '에스코벨즈' (타입명 : E5300시리즈 등), 앤스하라케미컬사 제작 '클리아론' (타입명 : P-125 등), 코우선 가가쿠 고교 가부시끼가이사 제작 '마르콘' (타입명 : P-125 등) 등이 열거된다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름은 적어도 한쪽면에 금속증착층을 형성하는 것에 의해, 가스베리어성이 높은 금속증착 필름으로 할 수 있다.

또, 본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름은 적어도 한쪽면에 폴리에스테르 우레탄계 수지의 피복층, 금속증착층을 형성하는 것에 의해, 상기 금속증착 필름에 비교하여, 가스베리어성이 더 높은 금속증착 필름으로 할 수 있다.

금속증착 후에 우수한 가스베리어성을 얻은 상에, 상기 피복층은 수용성 및/또는 수분산성의 가교된 폴리에스테르 우레탄계 수지와 수용성의 유기용제의 혼합용제를 도포, 건조하는 것에 의해 형성된 것이 바람직하다.

피복층에 사용하는 폴리에스테르 우레탄계 수지란, 디카르복실산과 디올성분을 에스테르화한 폴리에스테르 폴리올과 폴리미소시아네이트 또는 폴리에스테르 폴리에스테르 우레탄계 수지로 이루어지는 것이다.

피복층에 사용하는 폴리에스테르 우레탄계 수지의 디올성분으로서는 테레프탈산, 미소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 아디핀산, 트리메틸아디핀산, 세바신산, 마른산, 디메릴마론산, 측신산, 글루타르산, 피메린산, 2,2-디메틸그루타르산, 아젤리인산, 프마르산, 말레인산, 미탄콘산, 1,3-시클로펜타디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,4-나프탈산, 디페닌산, 4,4'-옥시안식향산, 2,5-나프탈렌디카르복실산 등을 사용할 수 있다.

피복층에 사용하는 폴리에스테르 우레탄 수지의 디올성분으로서는 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 지방족글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄을 등의 방향족 디올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라에틸렌글리콜 등의 폴리(옥시알킬렌)글리콜 등이 열거된다.

또, 피복층에 사용하는 폴리에스테르 우레탄계 수지는 디카르복실산 성분, 디올 성분 외에,  $\alpha$ -옥시안식향산 등의 옥시카르복실산 등이 공용합침되어 있어도 좋고, 또한 미음은 선형상 구조미지만, 3가 이상의 에스테르형성 성분을 사용하여 분기상 폴리에스테르로 할 수도 있다.

폴리이소시아네이트로서는 헥사메틸렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 툴릴렌디이소시아

네이트, 미소포론디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 크릴렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 투페닐렌디이소시아네이트와 트리메티콜프로판의 부가물, 혼사메틸렌디이소시아네이트와 트리메티콜에탄의 부가물 등을 볼 수 있다.

또, 쇠신장제로서는 펜던트카르복실기 합유 디클로나예컨대, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 혼사메틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜 등의 글리콜류, 또는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 혼사메틸렌디아민, 페닐렌디아민, 디페닐디아민, 디아민디페닐메탄, 디아미노디페닐메탄, 디아미노시클로헥실메탄 등의 디아민류 등이 열거된다.

폴리에스테르 우레탄계 수지의 구체에로서는 다이니존 잉크 가가루 고교 가부시끼가이사 제작 '하이드란' (타입명: AP-40F 등) 등이 열거된다.

또, 상기 피복층을 형성할 때, 피복층의 피막성형성 및 기층과의 접착력을 향상시키기 위해서, 도제(塗料)에 수용성의 유기용제로서, N-에틸피클리돈, 에틸셀로솔브아세테이트, 디메틸포름아미드의 적어도 1종 이상을 첨가하는 것이 바람직하다. 특히, N-에틸피클리돈이 피막성형성과 기재의 접착성을 향상시키는 효과가 커서 바람직하다. 첨가량은 상기 폴리에스테르 우레탄계 수지 100중량부에 대해 1~15중량부가 도제의 인화성 및 취기악화 방지의 점으로부터 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3~10중량부이다.

또한, 수분산성 폴리에스테르 우레탄 수지에 가교 구조를 도입하고, 피복층과 기층의 접착성을 높이는 것이 바람직하다. 이와 같은 도액을 얻는 수단으로서는 일본특허공개 소63-15816호(공보, 일본특허공개 소63-256651호(공보, 일본특허공개 평5-152159호(공보)의 방법이 열거된다. 가교성 성분으로서, 이소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 아민계 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 가교제를 첨가하는 일이 열거된다. 이를 가교제는 상술의 폴리에스테르 우레탄 수지와 가교하고, 기층과 금속증착막의 접착성을 높이는 것이다.

가교제로서 사용하는 이소시아네이트계 화합물로서는 예컨대, 상기한 툴루엔디이소시아네이트, 크릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트, 혼사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시카네이트 등이 예시되지만, 이를에 한정되지 않는다.

또, 가교제로서 사용하는 에폭시계 화합물로서는 예컨대, 비스페놀A의 디글리시딜에테르 및 그 올리고머, 수소화비스페놀A의 디글리시딜에테르 및 그 올리고머, 오르트프탈산디글리시딜에테르, 이소프탈산디글리시딜에테르, 테레프탈산디글리시딜에테르, 아디핀산디글리시딜에테르 등이 예시되지만, 이를에 한정되지 않는다.

가교제로서 사용하는 아민계 화합물로서는 예컨대, 멜라민, 요소, 벤조구아나민 등의 아민 화합물 및, 상기 아미노화합물에 포름알데히드나 탄소수가 1~6의 알콜을 부가축합시킨 아미노수지, 혼사메틸렌디아민, 트리에탄올아민 등이 예시되지만, 이를에 한정되지 않는다.

식품위생성 및 기재와의 접착성의 점으로부터, 상기 피복층에는 아민계 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 가교제로서 사용하는 아민계 화합물의 구체에로서는 다이니존 잉크 가가루 고교 가부시끼가이사 제품 '벳카민' (타입명: APN 등) 등이 열거된다.

이소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 아민계 화합물로부터 선택되는 가교제의 첨가량은 상기 수용성 폴리에스테르 우레탄계 수지와 수용성 유기용제의 혼합용제 100중량부에 대해 1~15중량부가 내약품성 향상 및 내수성 악화방지의 점에서 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3~10중량부이다. 가교제의 첨가량이 상기 범위 미만이면, 접착성의 개선효과가 얻어지지 않는 경우가 있고, 또 15중량부를 넘으면, 미반응으로 잔존하는 가교제에 의하면 추정되는 피복층과 기층의 접착성이 저하가 보이는 경우가 있다.

또, 상기 금속증착을 필름을 제작하는 시간내로, 상술의 피복층 조성이 완전하게 가교하여 경화하기 위해, 피복층에는 소량의 가교촉진제를 첨가하여도 좋다.

피복층에 첨가하는 가교촉진제로서는, 가교촉진효과가 크게 되므로, 수용성의 산성화합물이 바람직하다. 가교촉진제로서는 예컨대, 테레프탈산, 미소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 아디핀산, 트리메틸아디핀산, 세바산산, 마른산, 디에틸마른산, 육신산, 글루타르산, 슬폰산, 피메린사, 2,2-디에틸글루타르산, 아젤리아산, 포마르산, 말레인산, 미티콘산, 1,3-시클로펜타디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,4-나프탈산, 디페닌산, 4,4'-옥시만식향산, 2,5-나프탈렌디카르복실산 등을 사용할 수 있다.

이를 가교촉진제의 구체에로서는 다이니존 잉크 가가루 고교 가부시끼가이사 제작 '카탈리스트' (타입명: PTS 등) 등이 열거된다.

또, 상기 피복층에는 불활성 입자를 첨가하여도 좋고, 불활성 입자로서는 시리카, 알루미나, 탄산칼슘, 황산바륨, 산화마그네슘, 산화마연, 산화티탄 등의 무기필러 및 예컨대, 가교폴리에틸렌 입자, 가교아크릴릭 입자, 가교염리본 입자 등의 유기고분자 입자가 열거된다. 또, 불활성 입자 외에도 악스케의 활제, 및 미들의 혼합물을 첨가하여도 좋다.

상기 피복층은 기층의 적어도 한쪽면에 0.05~2 $\mu$ m의 두께로 형성되는 것이 바람직하다. 상기 피복층이 0.05 $\mu$ m 보다 얕으면, 기층과의 접착성이 악화하여 절은 악물림이 발생하고, 금속증착 후의 가스베리어 성능이 악화하는 일이 있다. 상기 피복층이 2 $\mu$ m 보다 두꺼우면, 피복층의 경화에 시간을 시간을 요하고, 상술의 가교 반응이 미완전으로 가스베리어 성능이 악화하는 경우가 있고, 또, 상기 피복층을 필름제작 공정 중에 상기 기층 상에 형성한 경우, 필름부스러기의 기층으로의 회수성이 악화하고, 피복층 수시를 중심으로 한 내부 보이드가 다수일 수 있어서, 기계성능이 저하하는 경우가 있다.

또, 피복층과 기층의 접착강도는 0.6N/cm 이상이 바람직하다. 피복층과 기판의 접착강도가 0.6N/cm 미만이면, 가공의 공정에서 피복층이 떨어지기 쉬워, 사용 상의 제한이 크게 되는 경우가 있다. 피복층과 기층의 접착강도는 바람직하게는 0.8N/cm 이상이고, 보다 바람직하게는 1.0N/cm 이상이다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연선 폴리프로필렌 필름의 적어도 한쪽면에 피복층을 형성하고, 금속증착용

필름으로서 사용하는 경우, 본 발명의 제5의 형태의 미죽연신 폴리프로필렌 필름의 중심선 평균 조도(R<sub>0</sub>)는 취급성, 활성, 블로킹 방지성의 관점으로부터 0.01~0.5㎛가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02~0.2㎛이다. 중심선 평균조도(R<sub>0</sub>)가 0.02㎛ 미만이면, 필름의 활성이 악화하고, 취급성이 저하하는 경우가 있고, 중심선 평균조도(R<sub>0</sub>)가 0.2㎛를 넘으면, 피복층, 금속증착층을 순차형성한 금속증착 필름으로 하였을 때에 알루미늄 막에 편을 등이 발생하고, 가스베리어성이 악화하는 경우가 있다.

또, 본 발명의 제5의 형태의 미죽연신 폴리프로필렌 필름의 적어도 한쪽면에 피복층을 형성하고, 금속증착층으로서 사용하는 경우, 본 발명의 제5의 형태의 미죽연신 폴리프로필렌 필름의 표면광택은 증착후의 금속 광택의 여미(羨美)성을 위해, 135% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 138% 이상이다.

또, 본 발명에 있어서, 피복층을 형성하는 수단으로서는 리버스롭 코터, 그라비어코터, 로드코터, 에어atak 코터 또는 이를 이외의 도포장치를 사용하여 폴리프로필렌 필름 제조공정 외에 도포액을 도포하는 방법이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 필름제조 공정 내에 도포하는 방법으로서, 폴리프로필렌 미연신 필름에 피복액을 도포하고, 순차미죽연신 하는 방법, 일죽연신된 폴리프로필렌 필름에 도포하고, 앞의 미죽연신 방향과 직각의 방향으로 더 연신하는 방법 등이 있다. 이 중, 일죽연신된 폴리프로필렌 필름에 도포하고, 앞의 일죽연신 방향과 직각의 방향으로 더 연신하는 방법이 피복층의 두께를 균일하게 하고, 또한, 생산성이 향상한다는 점에서 가장 바람직하다.

본 발명의 제5의 형태의 미죽연신 폴리프로필렌 필름을 금속증착층 필름으로서 사용하는 경우에는 기층의 폴리프로필렌에는 지방산아미드 등의 유기 윤활제는 첨가하지 않는 쪽이 피복층 및 금속증착층의 접착성을 위해 바람직하다. 그러나, 활성을 부여하고, 작업성이거나 편의성을 향상시키기 위해서, 유기가교성 입자나 무기 입자를 소량 첨가하는 것은 허용된다. 기층의 폴리프로필렌에 소량 첨가되는 유기 가교성 입자로서는 가교슬리콘 입자, 가교폴리에틸에터크로뮴레이트 입자, 가교폴리스티렌 입자 등이 열거되고, 무기 입자에는 제올라이트나 탄산칼슘, 산화규소, 규소알루미늄 등을 예시할 수 있다. 이를 입자의 평균 입경은 본 발명의 필름의 투명성을 크게 악화시키지 않게 활성을 부여하는 것이므로, 0.5~5㎛가 바람직하다.

본 발명의 제5의 형태의 미죽연신 폴리프로필렌 필름에는 상기 구성의 금속증착 필름으로서 사용하는 경우를 제외하고, 필름의 대전에 의한 정전기 방지에 대해서, 대전방지제가 바람직하게 첨가된다. 본 발명의 제5의 형태의 미죽연신 폴리프로필렌 필름에 함유되는 대전방지제는 특히 한정되지는 않으나, 예컨대, 베타인 유도체의 에틸렌옥사이드 부가물, 제4급 미만계 화합물, 일릴디에탄올마민, 지방산 에스테르, 글리세린지방산에스테르, 스테아린산글리세리드 등 또는 이를의 혼합물을 들 수 있다.

또, 상기 구성의 금속증착 필름으로서 사용하는 경우를 제외하고, 상기 대전방지제와 병용하여 활성을 첨가하는 것이 바람직하다. 이것은 JIS용어로 표현되는 열가소성 수지의 가열성형 시의 유동성, 이형성을 높게 하기 위해 첨가되는 것이므로, 가공기계와 필름표면, 또는 필름 끼리의 사이의 마찰력을 조절하기 위해 첨가된다.

활자는 특히 한정되지 않으나, 예컨대, 스테아린산마민, 엘산산아미드, 에루카산아미드, 올레인산아미드 등의 아미드계 화합물을 등, 또는 이를의 혼합물을 얻을 수 있다.

대전방지제의 첨가량은 사용하는 폴리프로필렌 수지 100중량부에 대하여, 0.3중량부 이상 첨가되고 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.4~1.5중량부의 범위이다. 또, 대전방지제와 활제의 합계 첨가량은 0.5~2.0 중량부가 대전방지성과 활성의 점에서 보다 바람직하다.

또, 본 발명의 제5의 형태의 미죽연신 폴리프로필렌 필름에는 윤활성 부여를 위해 무기입자 및/또는 가교유기입자가 바람직하게 첨가된다.

본 발명에서, 무기입자란, 금속화합물의 무기입자이고, 특히 한정되지는 않지만, 예컨대, 제올라이트, 탄산칼슘, 탄산아그네슘, 알루미나, 실리카, 규산알루미늄, 카오린, 카오리나이토, 탈크, 클레이, 규조토, 몬모리온나이트, 산화티탄 등의 입자, 또는 이를의 혼합물을 들 수 있다.

또, 본 발명에서 가교 유기입자는 가교제를 사용하여 고분자 화합물을 가교한 입자이다. 본 발명의 미죽연신 폴리프로필렌 필름에 첨가되는 가교 유기입자는 특히 한정되지 않으나, 예컨대, 폴리메톡시실란계 화합물의 가교입자, 폴리스티렌계 화합물의 가교입자, 아크릴계 화합물의 가교입자, 폴리우레тан계 화합물의 가교입자, 폴리에스테르계 화합물의 가교입자, 불소계 화합물의 가교입자, 또는 이를의 혼합물을 들 수 있다.

또, 무기입자 및 가교 유기입자의 평균입경은 0.5~6㎛의 범위가 바람직하다. 평균입경이 0.5㎛ 미만에서 는 활성이 악화되는 일이 있고, 6㎛를 넘으면, 입자의 탈락이나 필름끼리를 마찰하였을 때, 필름 표면에 손상이 쉽게 되는 일이 있다.

무기입자 및/또는 가교 유기입자의 첨가량은 0.02중량%~0.5중량%의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05중량%~0.2중량%의 범위로 하는 것이며, 내블로킹방지성, 활성 및 투명성의 점에서 바람직하다.

또, 본 발명의 제5의 형태의 미죽연신 폴리프로필렌 필름에는 필요에 따라서, 상기 이외의 조착제, 열안정제, 산화방지제 등을 첨가시켜도 좋다.

예컨대, 조착제로서는 소르비톨계, 유기인산에스테르금속염계, 유기카르복실산금속염계, 로진계 조착제 등을 0.5중량% 미하, 열안정제로서는 2,6-디-제3-부틸-4-에틸페놀(BHT) 등을 0.5중량% 미하, 산화방지제로서는 테트라키스-(메틸렌-(3,5-디-제3-부틸-4-아이드록시-9-아이드로신나이트))부탄(Irganox1010) 등을 0.5중량% 미하의 범위로 첨가하여도 좋다.

다음에, 본 발명의 제5의 형태의 미죽연신 폴리프로필렌 필름의 적어도 한쪽면에는 상기한 이외의 목적에 있어서도, 첨가제 볼리드마운, 비산억제, 증착막접착용제, 억제용이성, 열밀봉성 부여, 프린트 라이너 이트성 부여, 광택부여, 헤이즈저감(투명성 부여), 이형성부여, 활성 부여 등의 여러가지의 목적에 따라서, 공기의 폴리클레핀 수지를 적층하는 것이 바람직하다.

이 때, 적층 두께는 0.25mm 이상이고, 또한, 필름의 전체 두께의 1/20이하인 것이 바람직하다. 적층 두께가 0.25mm 미만으로 있으면, 막점단 등에 의해 균일한 적층이 끈하게 되고, 전체 두께의 1/2을 넘으면, 기계성능에 미치게 하는 표층의 영향이 크게 되고, 영률의 저하를 일으키고, 필름의 흥장력성도 또한 저하된다. 또, 이 때, 적층되는 표층 수지는 반드시 본 발명의 범위를 만족시킬 필요는 없고, 적층 방법은 꼴밀한, 민라인, 오프라인, 암출라미네이트, 민라인, 오프라인 코팅 등이 옆겨되지만 이를 중 어느 하나에 한정되는 것은 아니고, 수시 가장 좋은 방법을 선택하면 좋다.

본 발명의 제5의 형태의 2축연신 폴리프로필렌 필름의 적어도 한쪽면의 필름 표면에 코로나 방전처리를 실시하고, 필름 표면의 젖음장력을 35mN/m 이상으로 하는 것은 민생성, 접착성, 대전방지성 및 절제의 불리드 미온성을 향상시키기 위해 바람직하게 사용할 수 있다. 코로나 방전처리 시의 분위기 가스로서는 공기, 산소, 질소, 탄산가스, 또는 질소/탄산가스의 혼합계 등이 바람직하고, 경제성의 관점으로부터 공기 중에서 코로나 방전처리하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 25°C에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 2.56Pa 이상인 것이 바람직하다. 25°C에서의 길이방향의 영률Y(MD)이 상기 범위 2.56Pa 미만이면, 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 높게 되어, 강성이 언발란스가 되기 때문에, 필름의 탄력이 불충분이 되는 경우가 있고, 필름의 흥장력성이 부족할 경우가 있다. 25°C에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 용융상태에서 넓각 고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 내각 드럼 온도, 증연신 조건(온도, 배출 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(미소펜타드 분률(0.1~0.5), 미소탁틱인덱스(II) 등에 대응), 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당 척적한 제작조건·원료를 선정하면 좋다. 보다 바람직하게는 2.76Pa 이상, 더욱 바람직하게는 3.06Pa 이상, 가장 바람직하게는 3.26Pa 이상이다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 80°C에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 0.40Pa 이상인 것이 바람직하다. 80°C에서의 길이방향의 영률(Y(MD))이 0.46Pa 미만이면, 필름 가공 시에 흥장력성이 불충분으로 되는 것이다. 80°C에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 용융상태에서 넓각 고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 넓각 드럼 온도, 증연신 조건(온도, 배출 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(미소펜타드 분률(0.1~0.5), 미소탁틱인덱스(II) 등에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있는 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당 척적한 제작조건·원료를 선정하면 좋다. 80°C에서의 길이방향의 영률(Y(MD))은 보다 바람직하게는 0.56Pa 이상, 더욱 바람직하게는 0.66Pa 이상이다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름은 길이방향의 영률(Y(MD))과 폭방향의 영률(Y(TD))에 의해 나타내지는 값

$$m = Y(MD)/(Y(MD)+Y(TD))$$

이 25°C에 있어서, 0.4~0.7의 범위에 있는 것이 바람직하다. 여기서, 값은 길이방향과 폭방향의 영률의 합에 차지하는 길이방향의 영률의 비율이다. 따라서, 값 < 0.5의 필름은 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 높고, 값 = 0.5의 필름은 길이방향과 폭방향의 강성이 실질적으로 밸런스하고 있고, 값 > 0.5의 필름은 폭방향에 비교하여 길이방향의 강성이 높다. 값이 0.4~0.7인 것에 의해, 강성이 언발란스한 대단히 탄력이 강한 필름으로 할 수 있다. 25°C에서의 값이 0.4 미만이면, 폭방향에 비교하여 길이방향의 강성이 떨어지고, 강성이 언발란스가 되기 때문에, 필름 가공 시의 흥장력성이 불충분하거나, 필름의 탄력이 불충분이 되는 경우가 있으므로 바람직하지 않다. 값이 0.7을 넘으면, 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 현저하게 저하하여 필름의 탄력이 불충분이 되는 경우가 있으므로 바람직하지 않다.

25°C에 있어서의 값은, 제작조건(용융상태로부터 넓각고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 넓각 드럼 온도, 증·황연신 온도, 배출, 증·황연신 후의 필름의 이완 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(미소펜타드 분률(0.1~0.5), 미소탁틱인덱스(II)에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당 척적한 제작조건·원료를 선정하면 좋다. 25°C에 있어서의 값은 바람직하게는 보다 0.42~0.68, 더욱 바람직하게는 0.44~0.65, 가장 바람직하게는 0.46~0.62의 범위의 것이다. 또 80°C에 있어서도, 동일하게, 값이 0.4~0.7를 만족시키는 것이 바람직하다.

또, 본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 25°C에서의 길이방향의 F2값은 40MPa 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 길이방향의 F2값이란, 길이방향 : 15cm, 폭방향 : 1cm의 사이즈로 절단한 시료를 원래 길이 50mm, 인장속도 300mm/min으로 신장하였을 때의 신도 5% 때의 시료에 있어서 용력이다. 25°C에서의 길이방향의 F2값이 40MPa 미만이면 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 높게 되고, 강성이 언발란스가 되기 때문에, 필름의 탄력이 불충분하게 되는 경우가 있고, 필름의 흥장력성이 부족하는 경우가 있다. F2값은 보다 바람직하게는 25°C에서의 길이방향의 45MPa 이상이다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 25°C에서의 길이방향의 F5값은 50MPa 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 길이방향의 F5값이란, 길이방향 : 15cm, 폭방향 : 1cm의 사이즈로 절단한 시료를 원래 길이 50mm, 인장속도 300mm/min으로 신장하였을 때의 신도 5% 때의 시료에 있어서 용력이다. 25°C에서의 길이방향의 F5값이 50MPa 미만이면 길이방향에 비교하여 폭방향의 강성이 높게 되고, 강성이 언발란스가 되기 때문에, 필름의 탄력이 불충분이 되는 경우가 있고, 필름의 흥장력성이 부족하는 경우가 있다. 25°C에서의 길이방향의 F5값은 보다 바람직하게는 55MPa 이상이다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 120°C에서의 길이방향의 열수축률(S(MD))은 5% 이상인 것이 바람직하다. 120°C에서의 길이방향의 열수축률이 5%를 넘으면, 인쇄, 라미네이트, 코팅, 접착 등의 가공 시에 온도를 부가하였을 때의 필름의 수축이 크게되고, 막풀림이나, 피치어굿남, 주름이 틀어감 등의 공정 불량을 투기하는 일이 있다. 120°C에서의 길이방향의 열수축률은 용융상태에서 넓각고화하여, 미연신 시트를 얻을 때의 넓각드럼 온도, 증연신 조건(연신온도, 배출, 증연신 후의 필름이 이완 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(미소펜타드 분률(0.1~0.5), 미소탁틱인덱스(II)에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손

상시키지 않는 범위로 적당최적한 증연신 조건·원료를 선정하면 좋다. 보다 바람직하게는 120°C에서의 길이방향의 열수축률은 4% 이하이다.

본 발명의 제5의 형태의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 120°C에서의 길이방향의 열수축률(S(MD))과 폭방향의 열수축률의 합은 6% 미하인 것이 바람직하다. 열수축률의 합이 6%를 넘으면, 인신, 라미네이트, 코팅, 중합 등의 가공 시기에 온도를 부가하였을 때의 필름의 수축미가 크게되고, 악풀립이나, 피치어굿남, 살기 제5의 형태의 미소탁릭인덱스(II) 등에 대응), 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 혈가제의 혼합량 등에 의해 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당최적한 제작조건·원료를 선정하면 좋다. 보다 바람직하게는 120°C에서의 길이방향의 열수축률의 합과 폭방향의 열수축률의 합은 6% 미하이다.

본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름은 25°C에서의 길이방향의 영률(Y(MD))과 120°C에서의 길이방향의 열수축률(S(MD))로 나타내어지는 다음식을 만족시키는 것이 바람직하다.

$$Y(MD) \geq S(MD) - 1$$

본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름은 상기 식을 만족시키는 것에 의해, 필름 가공 시에, 항장력성이 높고, 또한 최근성이 우수한 필름으로 될 수 있다. 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름이 상기 식을 만족시키지 않으면, 필름 가공 시에 항장력성이 불충분으로 되거나, 필름의 수축기인의 광점 불량을 투기하는 일이 있다. 상기 식을 만족시키기 위해서는 제작조건(용융상태로부터 냉각고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 냉각 드립온도, 증·횡·연신온도, 배출, 증·횡·연신온도, 배출 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(에소펜타드 분류(¶, ¶, ¶), 미소탁릭인덱스(II) 등에 대응), 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 혈가제의 혼합량 등에 의해, 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당최적한 제작조건·원료를 선정하면 좋다. 보다 바람직하게는 상기 식을 만족시키는 것이다.

$$Y(MD) \geq S(MD) - 0.7$$

본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 수증기 투과율은  $1.5g/m^2/d/0.1mm$  미하인 것이 바람직하다. 수증기 투과율이  $1.5g/m^2/d/0.1mm$ 를 넘으면, 예컨대, 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름을 내용물을 외기와 차단하는 포장제로서 사용하였을 때의 방습성이 열악한 경우가 있다. 수증기 투과율은 제작조건(용융상태에서 냉각고화하여 미연신 시트를 얻을 때의 냉각드립온도, 증·횡·연신온도, 배출 등), 사용하는 폴리프로필렌의 결정성(에소펜타드 분류(¶, ¶, ¶), 미소탁릭인덱스(II) 등에 대응), 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 혈가제의 혼합량 등에 의해, 제어할 수 있고, 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위로 적당최적의 제작조건·원료를 선정하면 좋다. 보다 바람직하게는  $1.2g/m^2/d/0.1mm$  미하이다.

본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름의 제조에는 공지의 방법을 사용할 수 있다. 예컨대, 하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82$$

를 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌 또는 하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52$$

를 만족시키는 폴리프로필렌, 또는 트루톤비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌, 또는 상기 트루톤비가 160이상의 폴리프로필렌에 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 대르페수지의 1종 이상을 혼합한 수지를 알맞은 기에 공급하여 용융시키고, 여과필터로 거른 후, 슬릿형상 구금으로부터 압출하여, 냉각용 드립에 김아서, 시트 형상으로 냉각고화시켜 미연신 필름으로 한다. 냉각용 드립의 온도는 20~100°C로 하고, 필름을 알맞은 정도로 결정화 시키는 것이 미축연신 후의 필름의 증파이브릴을 크고, 많게 하는 상으로 바람직하다.

다음에, 얇어진 미연신 필름을 공지의 증·횡·순차 미축연신법을 사용하여 미축연신한다. 길이방향으로 고도로 강력화된 미축연신 폴리프로필렌 필름을 제조하는 중요한 포인트로서, 증방향(=길이방향)의 연신배율이 열거된다. 통상의 증·횡·순차 미축연신 폴리프로필렌 필름을 제작할 때의 증방향의 실효 연신배율은 4.5~5.5배의 범위이고, 연배를 초과하면 안정한 제작이 곤란하고, 횡연신으로 필름이 찢어져 버리는 데 반해, 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름에서는 증방향의 실효연신배율을 6배 이상으로 하는 것이 바람직하다. 증방향의 실효연신배율이 6배 미만이면, 충분한 증파이브릴이 얻어지지 않고, 필름의 길이방향의 강성이 부족할 경우가 있고, 박막화를 수행하였을 때의 필름의 탄력이 불충분이 되는 일이 있다. 증방향의 실효연신배율은 보다 바람직하게는 7배 이상, 더욱 바람직하게는 8배 이상이다. 이 때, 증연신을 적어도 2단계 이상으로 나누어 수행하는 것은 길이방향의 강력화, 증파이브릴의 도입의 관점으로부터 바람직한 것이다. 증연신 온도는 안정 제작성과 길이방향의 강력화, 등의 관점으로부터 적당최적한 온도조건을 선정하면 좋고, 120~150°C인 것이 바람직하다. 또, 증연신 후의 냉각 과정에 있어서, 필름의 두께 불균일이 악화하지 않는 정도로 증방향으로 미완을 부여하는 것은 길이방향의 치수 안정성의 관점으로부터 바람직하다.

증방향의 실효연신배율은 10배 미하인 것이 바람직하다. 폭방향의 실효연신배율이 10배를 넘으면, 얇어지는 필름의 길이방향의 강성이 부족하거나, 증파이브릴이 적게되거나, 제작이 불안정하게 되는 경우가 있다. 횡연신 온도는 안정제작, 두께불균일, 길이방향의 강력화, 증파이브릴의 도입 등의 관점에서 적당최적한 온도 조건을 선정하면 좋고, 150~180°C인 것이 바람직하다.

폭방향으로 연신 한 후, 폭방향으로 1% 이상의 미완을 더 부여하면서, 150~180°C에서 열고정하고, 냉각하여 권취하는 것으로, 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름이 얻어진다.

또한, 본 발명의 미축연신 폴리프로필렌 필름을 금속 증착용 필름으로 할 때, 제조방법의 일예에 관해서 설명하지만, 본 발명은 하기 제조방법에 의해 한정되는 것은 아니다.

예컨대, 하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82$$

을 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌 또는 하기 식

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52$$

을 만족시키는 폴리프로필렌을 또는 트루톤비가 30% 이상의 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌, 또는 트로톤비가 160% 이상의 폴리프로필렌에 극성기를 설립적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는 극성기를 설립적으로 함유하지 않는 테르펜수지의 1종 이상을 혼합한 수지 및/또는 제3의 품의 수지를 준비하고, 이것을 각각의 압축기에 공급하여 200~290°C의 온도에서 용융시켜, 어과필터로 거른 후, 단관 또는 구판내로 합류시켜서, 목적으로 하는 각각의 적층 두께로 슬릿형상 구조으로부터 압출하여, 네각형 드립에 각각, 시트 형상으로 넴각 고화시켜 미연신 필름으로 한다. 넴각용 드립의 온도는 20~90°C로 하고, 필름을 알맞은 정도로 경정화 시키는 것이 미연신의 필름의 층파이브를 크고, 많게 하는 상으로 바람직하다.

이 미연신 적층 필름을 120~150°C의 온도에서 가열하고, 길이방향으로 4배 이상 연신하고, 이어서 덴터식 연신기에 도입하여 150~180°C에서 쪽방향으로 10배 미하로 연신시킨 후, 150~180°C에서 이원 열처리하고, 넴각한다. 또한, 필요에 따라서, 기층의 금속 증착층을 형성하는 면 및/또는 반응층의 제3의 면에 공기 또는 질소 또는 탄산가스와 질소의 혼합 분위기 중에서, 코로나 방전처리한다. 이 때, 제3층으로서 가열밀봉층을 적층한 경우에는 높은 접착강도를 얻기 위해서, 코로나 방전처리는 하지 않는 쪽이 바람직하다. 이어서, 상기 필름을 권취하고, 금속증착용 미연신 폴리프로필렌 필름으로 한다.

또, 가스베리어 성을 더 높인 필름으로 하는 경우에는 상기 미연신 적층 필름을 120~150°C의 온도로 가열하고, 길이방향으로 4배 이상으로 연신한 후, 넴각하고, 일축 연신된 필름 기층 상에 상술의 피복층 도제를 코트(필요에 의해 기층 표면을 코로나 방전처리를 수행)하고, 이어서, 텐트식 연신기에 도입하여 150~180°C에서 쪽방향으로 10배 미하로 연신시킨 후, 150~180°C에서 이원 열처리하고, 넴각한다. 또한, 필요에 따라서, 기층의 피복층을 형성한 면 및/또는 반대측의 제3의 면에 공기 또는 질소 또는 탄산가스와 질소의 혼합 분위기 중에서, 코로나 방전처리한다. 이 때, 제3층으로서 가열밀봉층을 적층한 경우에는 높은 접착강도를 얻기 위해서, 코로나 방전처리는 하지 않는 쪽이 바람직하다. 이어서, 상기 필름을 권취하고, 금속증착용 미연신 폴리프로필렌 필름으로 한다.

본 발명에 있어서, 얻어진 금속 증착용 미연신 폴리프로필렌 필름을 40~60°C에서 에이징을 수행하는 것이, 피복층의 반응이 촉진하는 것에 의해, 기층과의 접착 강도가 향상하고, 또, 금속 증착층과의 접착 강도도 향상하고, 가스베리어 성능이 향상하기 때문에 바람직하다. 에이징을 수행하는 시간은 12시간 이상이 내약품성 향상의 효과의 점에서 바람직하고, 더욱 바람직하게는 24시간 이상이다.

다음에, 금속증착은 금속의 진공증착에 의하여 수행되고, 증발원으로부터 금속을 증착시키고, 본 발명에 있어서 얻어진 금속 증착용 미연신 폴리프로필렌 필름의 피복층면 상에 증착층을 형성한다.

이 증발원으로서는 저항가열 방식의 보트형식이나, 복사 또는 고주파 가열에 의한 도가니형식이나, 전자빔 가열에 의한 방식 등이 있으나, 특히 한정되지 않는다.

이 증착에 사용하는 금속으로서는 Al, Zn, Mg, Sn, Si 등의 금속이 바람직하지만, Ti, In, Cr, Ni, Cu, Pb, Fe 등도 사용할 수 있다. 이것의 금속은 그 순도가 99% 이상, 바람직하게는 99.5% 이상의 입상, 로드 헉상, 타블렛형상, 와이어 형상 또는 도가니의 형상으로 가공한 것이 바람직하다.

또, 이 증착금속의 중에서 특히, 금속증착층의 내구성, 생산성, 비용면에서, 알루미늄의 증착층을 적어도 한쪽면에 형성한 것이 바람직하다. 이 때, 알루미늄과 동등 또는 순차로, 예컨대, 니켈, 등, 금, 은, 크롬, 아연 등 이외의 금속 성분도 증착할 수 있다.

금속증착용의 두께는 10nm 미상인 것이 고도의 가스베리어 성능을 발현하기 위해 바람직하다. 더욱 바람직하게는 20nm 미상이다. 증착층의 상한은 특히 세우지 않으나, 경제성, 생산성의 점에서 50nm 미만이 보다 바람직하다.

금속증착층의 광택도는 600% 이상이 바람직하고, 700% 이상이 더욱 바람직하다.

또, 금속산화물의 증착층을 부설하여, 가스베리어성이 우수한 투명 가스베리어 필름으로서, 투명포장용 필름 등에 바람직하게 사용된다. 여기서, 금속산화물의 증착막이란, 불완전 산화 알루미늄, 불완전 산화구소 등의 금속산화물의 피막이고, 특히 불완전 산화알루미늄이 증착층의 내구성, 생산성, 비용면에서 바람직하다. 이들의 증착 방법은 공기의 방법으로 수행할 수 있고, 예컨대, 불완전 산화알루미늄막의 경우는 전압도 10<sup>-4</sup> Torr 미하의 고도의 진공 장치내에서 필름을 주행시키고, 알루미늄 금속을 가열 용융하여 증발시키고, 증발부분에 소량의 산소가스를 공급하고, 알루미늄을 산화시키면서 필름표면에 응집되며, 증착층을 부설한다. 금속 산화물의 증착층의 두께는 10~50nm의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10~30nm의 범위이다. 금속산화물의 증착층의 불완전도는 증착한 후에 산화가 진행하는 금속산화물 증착 필름의 광선투과율이 변화하고, 광선 투과율은 바람직하게는 70~90%의 범위이다. 광선투과율이 70% 미만으로는 포장주머니로 한 경우에 내용물이 투시되기 어려우므로, 바람직하지 않다. 또, 광선 투과율이 90% 넘는 경우는 포장주머니로 한 경우에 가스베리어 성능이 부족하기 쉽게 되므로 바람직하지 않다.

본 발명에 있어서 얻어진 금속증착 미연신 폴리프로필렌 필름의 피복층과 금속증착층 및 금속산화물 증착막과의 접착강도는 0.6N/cm<sup>2</sup> 이상이 바람직하고, 0.6N/cm<sup>2</sup> 이상이 더욱 바람직하다. 접착강도가 상기 범위 미만이면, 증착된 필름을 물형상으로 필름 길이로 권취하고, 미차 가공시에 풀 때, 증착층이 뜯어가고, 가스베리어 성능이 악화하는 경우가 있다.

또, 본 발명의 미연신 폴리프로필렌 필름에 금속증착막 및 금속산화물 증착을 부설한 필름의 가스베리어 성능은 수증기 투과율이 4g/m<sup>2</sup>/d 미하, 바람직하게는 1g/m<sup>2</sup>/d 미하이고, 산소 투과율이 200ml/m<sup>2</sup>/d/kPa

이하, 바람직하게는  $100\text{m}^2/\text{d}/\text{MPa}$ 인 것이 적합으로 정한 경우에 바람직하다.

본 발명의 제1의 형태, 제2의 형태, 제3의 형태, 제4의 형태 및 제5의 형태의 이중연산 폴리프로필렌 필름은 종래의 이중연산 폴리프로필렌 필름에 비교하여 치수안정성·방습성 등의 중요 특성을 악화시키는 일이 없고, 길이방향의 강성이 높게 되고, 이것에 의해 필름의 험급성이 우수할 뿐만 아니라, 인쇄, 라미네이트, 코팅, 증착, 주머니 제작 등의 필름을 가공 시에 가공 장력에 대한 우수한 험장력성을 나타내고, 막분열이나 인쇄포장의 어긋남 등의 베이스필름 기인의 트러블을 해소할 수 있다. 또, 종래의 폴리프로필렌 필름에 비교하여, 동일한 두께이어도 길이방향의 강성이 높고, 험장력성이 우수한 것으로부터, 종래의 이중연산 폴리프로필렌 필름 보다 쉽게 하여도 가공 특성을 유지할 수 있다. 이상의 것으로부터, 본 발명의 이중연산 폴리프로필렌 필름은 포장용, 공업용 등으로 바람직하게 사용할 수 있다.

#### (특성값의 측정법)

본 발명에서 사용하고 있는 용어 및 측정법을 미하에 정리하여 설명한다.

##### (1) 용융장력(WS)

JIS K7210에 따르서, WS를 측정하였다. 동양정기제작 멀트엔진테스터를 사용하여, 폴리프로필렌을  $230^\circ\text{C}$ 에서 가열하고, 용융 폴리프로필렌을 압출속도  $15\text{mm}/\text{분}$ 으로 토출하고, 스트랜드로 하고, 이 스트랜드를  $6.5\text{m}/\text{분}$ 의 속도로 거울 때의 장력을 측정하고, 용융장력(WS)으로 하였다.

##### (2) 벨트플로우레이트(NFR)

JIS K6758에 나타내는 폴리프로필렌 시험방법( $230^\circ\text{C}$ ,  $2.16\text{kgf}$ )에 따르서 측정하였다.

##### (3) 트루톤비

유입압력 손실법을 사용하여, Cogswell의 이론(Polymer Engineering Science, 12, 64(1972))으로부터 미하의 조건으로 측정을 수행하였다.

장치 : 트원캐뉼러리·레오메터 RH-2200형(Rosand사 제작)

온도 :  $230^\circ\text{C}$

모관사이즈 : 다이  $1.0\text{mm} \phi \times 16\text{mm}$

오리피스  $1.0\text{mm} \phi \times 0.25\text{mm}$

전단속도 :  $10\text{s}^{-1}$ 부근~ $1800\text{s}^{-1}$ 부근

신장변형속도 :  $2\text{s}^{-1}$ 부근~ $180\text{s}^{-1}$

각 시료는  $230^\circ\text{C}$ 에서 장치로 세트·충전하고, 3분간 유지하였다. 또한, 재충전하고, 3분간 유지시킨 후, 측정을 개시하였다.

Cogswell의 이론에 의하면, 유입 때에 모관입구에서 발생하는 압력손실( $\Delta P_{in}$ )은 전단점도와 신장점도를 사용하여 다음식과 같이 나타낸다:

$$\Delta P_{in} = \frac{4\sqrt{2}}{3(n+1)} \gamma_e(\eta_e, \eta_s)$$

여기서,  $\eta_e$  : 신장점도,  $\eta_s$  : 전단점도,  $\gamma_e$  : 전단속도이다. 또,  $n$ 은 지수법칙( $\sigma_s = k \gamma_e^n$ ),  $\sigma_s$  : 전단 응력에 있어서의 유출지수이다.

트원캐뉼러리·레오메터에서는 길이가 다른 2개의 모관에서 동시에 측정한 것에 의해 어느 전단속도에서의 전단점도,  $\Delta P_{in}$ 을 동시에 구할 수 있으므로, 신장점도  $\eta_e$ 는 다음식에 의해 구할 수 있다.

$$\eta_e = \frac{9(n+1)^2}{32\eta_s} \left| \frac{\Delta P_{in}}{\gamma_e} \right|^2$$

$$c = \frac{4\eta_s \gamma_e^2}{3(n+1) \Delta P_{in}}$$

여기서,  $c$  : 신장응력이다. 일어진 신장점도-신장변형속도 곡선, 전단점도-전단속도 곡선을 각각 지수판계로서 근사하고, 미분의 계수를 사용하여, 변형속도  $60\text{s}^{-1}$ 에서의  $\eta_e(60)$ ,  $\eta_s(60)$ 을 구하였다. 이것에 의해, 다음식에 의해 변형 속도  $60\text{s}^{-1}$ 에서의 트루톤비(동일 변형속도에서의  $\eta_e$ 와  $\eta_s$ 의 비)를 산출하였다.

$$\eta_{\text{dilute}} = \frac{\eta_{\text{S}(60)}}{\eta_{\text{S}(60)}}$$

#### (4) 메소펜타드 분율(■ ■ ■)

폴리프로필렌을 o-디클로로벤젠-0601 용해시켜, JEOL제작 JNM-EX270 장치를 사용하고, 공명주파수 67.93MHz로 <sup>13</sup>C-NMR을 측정하였다. 일어진 스펙트럼의 귀속 및 메소펜타드 분율의 계산에 관해서는 T. Hayashi가 수행한 방법(Polymer, 29, 138~143(1988))에 기초하여, 메틸기 유래의 스펙트럼에 관해서, ■ ■ ■ 피크를 21.855ppm으로서, 각 피크의 귀속을 수행하고, 피크면적을 구하여 메틸기 유래 전체 피크 면적에 대한 비율을 백분율로 표시하였다. 상세한 측정조건은 이하와 같다.

측정농도 : 15~20wt%

측정용매 : o-디클로로벤젠(90wt%)/벤젠-06(10wt%)

측정온도 : 120~130°C

공명 주파수 : 67.93MHz

펄스폭 : 10μ초(45도 펄스)

펄스반복시간 : 7.091초

데미타점 : 32K

적산회수 : 8168

측정모드 : 노이즈디커플링

#### (5) 영률, F2값, F5값

25°C에서의 영률, F2값, F5값은 오리엔텍 가부시끼사이사 제작 필름 강신도 측정장치(AMF/RTA-100)를 사용하고, 65°C의 러로 측정하였다. 샘플을 측정방향 : 15cm, 측정방향과 직각의 방향 : 1cm 사이즈로 절단하고, 원래길이 50mm, 인장강도 300mm/분으로 설정하고, 영률은 JIS-Z1702로 규정된 방법에 따라서 측정하였다. 또, F2값, F5값은 각각 신도 2%, 5%에 대한 시료에 있어서 응력을 측정하였다. 또, 80°C 등의 고온에서 측정을 수행할 때, 곤드 가가구 가부시끼사이사 제품 고저온도 상온조를 장착하고, 상기와 동일한 조건으로 측정하였다.

#### (6) 파이브릴 구조관찰

원자간력-현미경(AFM)을 사용하여 이하의 조건으로 화상의 증발방과 샘플의 길이방향이 일치하도록 샘플을 설치하여 측정을 수행하였다. 또, 측정에 있어서는 화상이 현미미세지지 않도록 개인(90°in), 진폭 등의 각 조건을 적당 조절하고, 그것에서도 화상이 현미해질 때에는 캔틸레버를 적당교환하였다. 필름의 장소를 변경하여, 사방 1μm(또는 5μm 또는 10μm)인 시야에서 측정을 5회 수행하고, 일어진 화상 전체에 폭 40nm 이상의 증파이브릴이 사방 10μm인 화상에 있어서, 폭방향으로 평행한 2번을 통과시킨 것을 A, 사방 5μm인 화상에 있어서, 폭방향으로 평행한 2번을 통과시킨 것을 B, 사방 1μm인 화상에 있어서, 폭방향으로 평행한 2번을 통과시킨 것을 C, 폭 40nm 이상의 증파이브릴이 관찰되지 않았던 것을 X로 시, 평가하였다. 또, 각 화상에서 관찰된 폭 40nm 이상의 증파이브릴의 수, 폭을 계측하고, 그것의 평균값을 그 샘플의 증파이브릴의 수, 폭으로 하였다. 또, 측정은 필름의 양면에 관해서 수행되는 것이 바람직하지만, 어느 하나의 한쪽면에만 관해서 수행하여도 좋다.

장치 : NanoScope III AFM(Digital Instruments 가부시끼사이사 제작)

캔틸레버 : 실리콘 단결정

주사모드 : 비평모드

주사범위 : 1μm × 1μm, 5μm × 5μm, 10μm × 10μm

주사속도 : 0.3Hz

#### (7) 미소탁틱인덱스(II)

폴리프로필렌을 60°C, 이하의 온도의 n-헵탄으로 2시간 압출하고, 폴리프로필렌 중의 첨가물을 제거한다. 그 후, 130°C에서 2시간 전공건조한다. 이것으로부터 중량mg의 시료를 취하고, 속출첫 압출기에 넣고 비등 n-헵탄으로 12시간 압출한다. 다음에, 미 시료를 꺼내고, 마세론으로 충분하게 세정시킨 후, 130°C에서 6시간 전공건조하고, 그 후 상온까지 냉각하고, 중량mg를 측정하여, 다음식으로 구하였다.

$$II = (\frac{W_1}{W_2}) \times 100(\%)$$

#### (8) 고유점도([η])

135°C의 테트라인 중에 용해시킨 폴리프로필렌에 관하여, 삼정동입화학(주) 제품의 오스트 랠드 점도계를 사용하여 측정하였다.

#### (9) 유리전이온도(Tg)

Selko Instruments사 제작의 열분석 장치 RDC 220형에 샘플중량 5mg으로서 알루미늄판에 통입하여, 장전

하고, 20°C/분의 속도로 승온하고, 얇어진 열탕곡선으로부터 동일사 제작 열분석 시스템 SSC5200의 내장 프로그램을 사용하여, 유리전이의 개시점을 유리전이온도( $T_g$ )로 하였다.

(10) 브롬가

JIS K-2543-1979에 준하여, 측정하였다. 시료유 100g 중의 불포화 성분에 부가되는 브롬의 %수로 나타낸다.

(11) 열수축률

측정 방법을 길이방향 및 폭방향으로서, 필름으로부터 시료 길이 260mm, 폭 10mm로 셀립팅하고, 원치수 ( $L_0$ )로서, 20mm의 위치에 마크를 넣었다. 이 샘플의 하단에 3g의 헬륨을 얹고, 120°C의 열풍 순환오븐 중에서 15분간 열처리한 후, 실온 중에 꺼내고, 샘플에 마크한 길이( $L_1$ )를 측정하였다. 이 때, 열수축률은 다음식에 의해 구해진다. 각 방향(길이방향, 폭방향)에 관해서, 상기 조작을 수행하고, 길이방향과 폭방향의 열수축률의 합을 구하였다.

$$\text{열수축률} (X) = 100 \times (L_0 - L_1) / L_0$$

(12) 중심선 평균 표면조도( $Ra$ )

JIS B0601에 따라서, 측정식 표면조도계를 사용하여 측정하였다. 또, 소반 연구소(주) 제작, 고정도 박막 단차 측정기(형식: ET-301HK)를 사용하고, 측정경 원주형 0.5mmR, 하중 150g, 컷오프는 0.08mm로 하였다.

이 때, 중심선 평균 표면조도( $Ra$ )는 조도 곡선으로부터 그 중심선의 방향에 측정 길이  $L$ 의 부분을 빼내고, 이 빼낸 부분의 중심선을  $X$ 축, 폭방향을  $Y$ 축으로 하고, 조도 곡선을  $y=f(x)$ 로 나타낼 때, 다음식에 의하여, 구해진 값을 %로 나타낸 것을 말한다.

$$Ra = \frac{1}{L} \int |f(x)| dx$$

(13) 피복층 두께, 금속증착층 및 금속산화층 형상 측정의 두께

투과형 전자현미경(TEM)을 사용하고, 필름 단면 구성을 관찰을 수행하고, 적층두께 및 두께 구성을 측정하였다.

(14) 필름의 표면광택도

JIS Z8741법에 기초하여, 스가시험기 제작 디지털변각 광택도계 UGV

-50를 사용하여, 60도 경면 광택도로서 구하였다.

(15) 금속증착 필름의 표면광택

금속증착 미죽연신 폴리프로필렌 필름을 연속식 진공증착장치에 장진하고, 전자빔 가열방식의 증발원으로부터 알루미늄을 증발시키고, 필름을 연속적으로 주행시키면서, Macbeth사 제작 광학농도계(TR927)를 사용하여 측정한 광학농도(-log(광선투과율))가 1.9~2.1의 범위로 알루미늄을 증착시켰다. 이 금속증착 필름의 금속증착면을 JIS Z8741에 기초하여 측정하고, 표면 광택을 구하였다.

(16) 접착강도

금속증착 미죽연신 폴리프로필렌 필름의 표층과 피복층의 접착강도는 피복층면에 20mm두께의 미죽배향 폴리프로필렌 필름(도레이미 가부시끼가이사 제작 S645)를 폴리우레탄계 접착제를 사용하여 적층시키고, 40°C에서 48시간 방치 후, 15mm폭으로 동양불도원제작 텐실론을 사용하여, 박리속도 10cm/분으로 90도 박리에 의해 측정하였다. 또, 금속증착층 및 금속산화층을 증착층과 금속증착층 폴리프로필렌 필름과의 접착강도는 금속증착층 및 금속산화층을 증착층 면에 상기와 동일하게 20mm두께의 미죽배향 폴리프로필렌 필름(도레이미 가부시끼가이사 제작 S645)을 폴리우레탄계 접착제를 사용하여 적층시켜 상기와 동일한 방법으로 측정하였다.

(17) 산소투과율

금속증착 미죽연신 폴리프로필렌 필름의 금속증착을 수행한 면에, 폴리프로필렌제의 점착필름(3M사 제작, Scotchmark, 40mm두께)을 적층시키고, NOCON/Modern Controls사 제작의 산소 투과율 측정 장치 Oxtran 2/20를 사용하고, 온도 23°C, 습도 0%의 조건에서 측정하였다.

(18) 수증기 투과율

미죽연신 폴리프로필렌 필름 단체에 관해서는 NOCON/Modern Controls사 제작의 수증기 투과율 측정 장치 PERMATRAN-W3/30를 사용하고, 온도 40°C, 습도 90% RH의 조건에서 측정하였다. 금속증착 미죽연신 폴리프로필렌 필름에 관해서는 금속증착을 수행한 면에, 폴리프로필렌제의 점착 필름(3M사 제작, Scotchmark, 40mm두께)을 적층시키고, 상기 조건으로 측정하였다.

(19) 실효연산배율

슬릿형상의 구금으로부터 압출하고, 금속드럼에 감마시, 시트 상으로 넣각고화시킨 미연신 필름에 길이 1mm 사방의 눈금을 각각의 변미 필름의 길이방향, 폭방향으로 평행하게 되도록 각인시킨 후, 연신·권취를 수행하여, 얇은 필름의 눈금의 길이(cm)를 측정하고, 이것을 길이방향·미것을 길이방향·폭방향의 실효연산배율로 하였다.

## (20) 미차가공성

길이 1000mm, 두께 15mm의 본 발명의 이죽연신 플리프로필렌 필름, 또는 금속증착 이죽연신 플리프로필렌 필름에, 두께 20mm의 미연신 플리프로필렌 필름(금속증착 이죽연신 플리프로필렌 필름의 경우는 금속증착을 수행한 면의 반대의 면에)레이네이트로서 석유 포장용 필름으로 하였다. 상기 필름을 미연신 플리프로필렌 필름 층이 내측으로 되도록 하여, (주)후지카이 제작의 종형 필로포장기(FUJI FIP-77)를 사용하여, 필름을 통형상에 삼입하여, 주머니를 제작하였다.

그 때, 필름에 불균일이나 신장 등이 들어가지 않고, 주머니 제작품의 형상이 좋은 것을 O로 하고, 필름의 길이방향의 영률이 저하하거나, 탄력이 저하하기 때문에 신장되거나, 필성이 펼어지거나, 열수축률이 크기 때문에 불균일이 들어간 주머니 제작품의 형상이 악화한 것을 X로서 평가하였다.

## (설시예)

본 발명을 실시예에 기초하여, 설명한다. 또, 소망의 두께의 필름을 얻기 위해서는 특히 일탈이 없는 한, 압출기의 회전수와 냉각 드럼의 주속의 값으로 조절하였다.

## 설시예1

용융장력(NS)이 1.5cN, 멜트플로우레이트(MFR)이 2.3g/10분, 메소펜타드 분율( $\eta_{\text{PP}}/m$ )이 92%, 이소탁릭 인덱스(I)가 96%인 공자의 플리프로필렌에 용융장력(NS)이 20cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 3g/10분, 메소펜타드 분율( $\eta_{\text{PP}}/m$ )이 97%, 이소탁릭인덱스(I)가 96.5%이고, 상기 석(I)의 용융장력(NS)과 멜트플로우레이트(MFR)의 관계를 만족시키는 장쇄 분기를 갖는 고용률 장착 플리프로필렌(HMS-PP)을 10중량%의 비율로 혼가합한 플리프로필렌 90중량%에, 플리프로필렌에 상용하고, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지인,  $T_g$  80°C, 브루가 3cgs/g, 수첨가 99%의 플리디시클로펜타디엔을 10중량% 첨가 혼합한 수지 100중량부에, 가교 유기입자로서, 평균입경 24mm의 플리에타크릴산계 중합체의 가교입자(가교 PMMA)를 0.15중량부 첨가하고, 대전방지제로서, 글리세린지방산 에스터로와 알킬디메테일아민지방산 에스테르를 1:1의 비율로 혼합하여 0.8중량부 첨가하고, 미죽암 흡기기에 공급하여 240°C에서 거트형상으로 압출하고, 20°C의 수온에 통과시켜 냉각하여 첨가터로 3mm길이로 커트한 후, 100°C에서 2시간 건조시킨 첨가를 일축압출기에 공급하여 260°C에서 용융시켜, 여과 필터로 거른 후에 슬릿형상 구금으로부터 압출하여, 25°C의 금속드럼에 김마사 시트형상으로 성형하였다.

이 시트를 135°C에서 보전된 둘에 통과시키고, 140°C로 유지 주속차를 설정한 둘사이로 통과시켜, 길이방향으로 8배 연신하여 즉시 실온에서 냉각한다. 계속하여, 이 연신 필름을 텐더로 도입하여 165°C에서 예열하고, 160°C에서 폭방향으로 7배 연신하고, 이어서, 폭방향으로 6%의 미완을 부여하면서, 160°C에서 멀고정시킨 후, 냉각하여 권취하고, 두께 15mm의 이죽연신 플리프로필렌 필름을 얻었다.

얻은 필름의 원료조성과 필름특성의 평가결과를 정리하여, 표 1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

## 설시예2

설시예1에 있어서, 길이방향의 연신배율을 10배로 늘린 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이죽연신 플리프로필렌 필름을 실시예2로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

## 설시예3

설시예1에 있어서, 장쇄분기를 갖는 HMS-PP의 혼합비율을 5중량%, 플리디시클로펜타디엔의 첨가량을 3중량%로 하고, 길이방향으로 8배, 폭방향으로 8배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이죽연신 플리프로필렌 필름을 실시예3으로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

## 설시예4

설시예3에 있어서, 장쇄분기를 갖는 HMS-PP의 혼합비율을 3중량%로 한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이죽연신 플리프로필렌 필름을 실시예4로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

## 설시예5

설시예1에 있어서, 플리프로필렌에 상용하고, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지인,  $T_g$  75°C, 브루가 4cgs/g, 수첨가 99%의  $\beta$ -피넨을 5중량% 혼합하고, 길이방향으로 9배, 폭방향으로 7배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이죽연신 플리프로필렌 필름을 실시예5로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

## 설시예6

용융장력(NS)이 20cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 3g/10분, 메소펜타드 분율( $\eta_{\text{PP}}/m$ )이 97%, 이소탁릭인덱스(I)가 96.5%로서, 용융장력(NS)과 멜트플로우레이트(MFR)가 하기 석

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82$$

를 만족시키고, 장쇄분기를 갖는 HMS-PP 80증량%에, 폴리프로필렌에 상용하고, 면선 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 국성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지인  $T_g$  75°C, 브루가 3cg/g, 수첨률 99%의 수첨  $\beta$ -디펜텐을 15증량% 혼합한 수지 조성을 100증량부에, 가교 유기입자로서, 폴리아이디 1%의 폴리스티렌계 중합체의 가교입자(가교 PS)를 0.15증량부 첨가하고, 대전방지제로서, 글리세린지방산 에스테르와 일립디에린을마민지방산 에스테르를 1:1의 비율로 혼합하여 0.8증량부 첨가하고, 이 축압축기에 공급하여 240°C에서 거트형상으로 압축하고, 20°C의 수용에 통과시켜 냉각하여 혼카터로 3mm 길이로 커트한 후, 100°C에서 2시간 건조한 첨가 일축압축기에 공급하여 260°C에서 융용시키고, 여과 필터로 거른 후에 슬릿형상 구금으로부터 압축하여, 30°C의 금속드럼에 담아서 시트형상으로 성형하였다.

이 시트를 133°C로 보전된 둘에 통과시켜 예열시키고, 138°C에서 유지주숙차를 설치한 둘사이로 통과시켜, 길이방향으로 8배 연산하여 즉시 실온에서 냉각하였다. 계속하여, 이 연산 필름을 텐더로 도입하여 163°C에서 예열하고, 160°C에서 폭방향으로 8배 연산하고, 이어서, 폭방향으로 6%의 미완을 부여하면서, 160°C에서 열고정시킨 후, 냉각하여 권취하고, 두께 15μm의 미축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얇은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

#### 실시예7

용융장력(MS)이 1.5cN, 엘트플로우레이트(MFR)가 2.3g/10분, 메소펜타드분율(■ ■ ■)이 92%, 이소락틱인덱스(II)가 96%인 공지의 폴리프로필렌에 용융장력(MS)이 20cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 3g/10분, 메소펜타드 분율(■ ■ ■)이 97%, 이소락틱인덱스(II)가 96.5%로서, 상기 식(1)의 용융장력(MS)과 엘트플로우레이트(MFR)의 관계를 만족시키는 장쇄분기를 갖는 HMS-PP를 5증량%의 비율로 첨가혼합한 폴리프로필렌 80증량%에, 폴리프로필렌에 상용하고, 면선 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 국성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지인  $T_g$  75°C, 브루가 4cg/g, 수첨률 99%의  $\beta$ -피넨과  $T_g$  75°C, 브루가 3cg/g, 수첨률 99%의 수첨  $\beta$ -디펜텐 수지의 혼합률을 20증량% 혼합하고, 길이방향으로 11배, 폭방향으로 8배 연산한 것 이외는, 실시예6과 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 미축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얇은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

#### 실시예8

실시예3에 있어서, HMS-PP로서, 용융장력(MS)이 15cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 2.0g/10분, 메소펜타드 분율(■ ■ ■)이 96.5%, 이소락틱인덱스(II)가 97%로서, 상기 식(1)의 용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(MFR)의 관계를 만족시키는 장쇄분기를 갖는 HMS-PP를 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 미축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예8로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얇은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

#### 실시예9

실시예3에 있어서, HMS-PP로서, 용융장력(MS)이 30cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 2.1g/10분, 메소펜타드 분율(■ ■ ■)이 97%, 이소락틱인덱스(II)가 97%로서, 용융장력(MS)과 멜트플로우레이트(MFR)가 하기 식  $\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82$

를 만족시키는 장쇄분기를 갖는 HMS-PP를 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 미축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예9로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얇은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

#### 실시예10

실시예5에 있어서, 장쇄분기를 갖는 HMS-PP의 혼합비율을 20증량%로 하고, 폴리프로필렌에 상용하고, 면선 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 국성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지인  $T_g$  80°C, 브루가 0.3cg/g, 수첨률 99%의 폴리디시름로펜타디엔을 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 미축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예10으로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얇은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

#### 실시예11

실시예10에 있어서, HMS-PP의 혼합비율을 30증량%로 한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 미축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예11로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얇은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에, 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

#### 실시예12

실시예10에 있어서, HMS-PP의 혼합비율을 50증량%로 한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 미축연신 폴리프로필렌 필름을 실시예12로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얇은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에

치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실험예13:

실험예1에 있어서, HIPS-PP로서, 용융장력(MS)이 1.1cN, 엘트클로우레이트(MFR)가 10g/10분, 메소펜타드 분율(■ ■ ■)이 98%, 미소탁틱인덱스(II)가 98.5%인 장착분기율 갖는 HIPS-PP를 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두개 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실험예13로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얇은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실험예14:

실험예1에 있어서, 용융장력(MS)이 1.1cN, 엘트클로우레이트(MFR)가 3g/10분, 메소펜타드 분율(■ ■ ■)이 97.5%, 미소탁틱인덱스(II)가 99%인 공자의 폴리프로필렌에 HIPS-PP를 10중립% 혼가한 폴리프로필렌을 사용하고, 길이방향으로 9배, 폭방향으로 9배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두개 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실험예14로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얇은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

실험예15:

실험예3에 있어서, 용융장력(MS)이 1.2cN, 엘트클로우레이트(MFR)가 2.7g/10분, 메소펜타드 분율(■ ■ ■)이 96%, 미소탁틱인덱스(II)가 98%인 공자의 폴리프로필렌에 HIPS-PP를 5중립% 혼가한 폴리프로필렌을 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두개 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실험예14로 하였다.

결과를 표1,2에 나타낸다. 얇은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차가공성이 우수하였다.

159

(四二)

		25°C에서 25°C에서 수증기압 0.025 Pa, 50% RH		25°C에서 25°C에서 수증기압 0.025 Pa, 50% RH		25°C에서 25°C에서 수증기압 0.025 Pa, 50% RH		25°C에서 25°C에서 수증기압 0.025 Pa, 50% RH		25°C에서 25°C에서 수증기압 0.025 Pa, 50% RH			
(GPa)	(GPa)	(Pa)	(Pa)										
-0.50	3.7	4.2	0.47	60	0.72	0.59	0.85	0.46	3.3	0.6	3.9	1.0	0
-0.2	4.3	3.5	0.55	72	103	0.65	0.58	0.53	4.0	1.0	5.0	0.7	0
0.3	3.1	3.5	0.47	48	64	0.50	0.48	0.51	3.0	0.5	3.5	1.2	0
0.4	2.7	3.8	0.42	43	55	0.45	0.50	0.47	3.1	0.6	3.7	1.3	0
0.5	3.6	3.7	0.49	58	87	0.58	0.55	0.53	3.0	0.7	3.7	1.0	0
0.6	4.0	3.3	0.52	61	62	0.67	0.70	0.40	2.9	0.7	3.0	0.8	0
0.7	5.2	4.3	0.50	80	115	0.80	0.75	0.32	4.7	1.5	5.7	0.5	0
0.8	2.9	3.8	0.43	45	50	0.47	0.50	0.45	2.5	0.6	3.1	1.2	0
0.9	3.5	3.3	0.51	50	74	0.53	0.48	0.52	3.1	0.5	3.0	1.1	0
1.0	3.4	3.5	0.49	51	63	0.56	0.50	0.53	3.0	0.5	3.5	1.0	0
1.1	3.3	3.6	0.48	50	63	0.57	0.52	0.52	2.9	0.5	3.4	1.0	0
1.2	3.1	3.1	0.50	47	60	0.60	0.53	0.53	2.0	0.4	3.3	0.9	0
1.3	2.8	3.9	0.41	41	53	0.42	0.44	0.49	3.0	1.0	4.0	0.8	0
1.4	3.6	4.2	0.48	63	79	0.76	0.65	0.55	1.8	0.3	1.9	0.5	0
1.5	3.3	4.0	0.45	53	85	0.66	0.68	0.50	1.6	0.2	1.7	1.9	0

## 비교예1

용융장력(KS)이 1.5cN, 엘트플로우레이트(MFR)가 2.39/10분, 메소펜타드 분율(m/m/m/m)이 92%, 미소탁틱 인덱스(MI)가 96%로서, 상기 식(2)의 용융장력(KS)과 엘트플로우레이트(MFR)의 관계식을 만족시키지 않는 공지의 폴리프로필렌 단체 100중량부에, 가교 유기입자로서, 평균입경 2.4nm의 글리메타크립산계 중합체의 가교입자(가교, PMMA)를 0.15중량부 첨가하고, 대전방지제로서, 글리세린지방산 에스테르와 알킬디에탄을 이민지방산 에스테르를 1:1의 비율로 혼합하여 0.8중량부 첨가한 것을 일률압출기에 공급하여 260°C로 용융시키고, 여과 필터로 거른 후에 슬릿형상 구급으로부터 압출하여, 25°C의 금속드럼에 감아서 시트형상으로 성형하였다.

이 시트를 130°C에서 보전된 뒤에 통과시켜 예열시키고, 135°C에서 유지주속차를 설치한 흡사미로 통과시켜, 길이방향으로 5배 연신하여 즉시 실온에서 냉각한다. 계속하여, 이 연신 흡름을 텐터로 도입하여 165°C에서 예열하고, 160°C에서 폭방향으로 10배 연신하고, 이어서 폭방향으로 5배의 이완을 부여하면서, 160°C에서 열고정시킨 후, 냉각하여 권취한 두께 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 흡름을 얻었다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 얻은 흡름은 길이방향의 영률이 낮고, 항장력성이 불충분하고, 이차가공성이 악화하였다.

#### 비교예2

비교예1에 있어서, 폭방향의 연신배율을 7배로 늘린 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 흡름을 비교예2로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 횡연신할 때에 젖어짐이 다발하기 때문에, 만족한 흡름이 얻어지지 않았다.

#### 비교예3

비교예1에 있어서, 융융장력(MS)이 1.1cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 3g/10분, 메소펜타드 분율(■ ■ ■ ■)이 97.5%, 이소탁릭인덱스(I1)가 99%인 공지의 폴리프로필렌 단체를 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 흡름을 비교예3으로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 얻어진 흡름은 융음상태로부터 냉각 드럼에 감을 때, 가장자리가 말라 올라가기 때문에, 증연신에서 시트가 자주 끊어졌다. 또, 횡연신할 때에도 젖어짐이 발생하고, 횡연신할 때의 젖어짐이 산발하여, 전체로서 제작성이 악화하고, 공업적으로 생산할 수 있는 흡름이었다.

#### 비교예4

비교예1에 있어서, 융융장력(MS)이 0.6cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 6g/10분, 메소펜타드 분율(■ ■ ■ ■)이 99.0%, 이소탁릭인덱스(I1)가 99.5%인 공지의 폴리프로필렌 단체를 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 흡름을 비교예4로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 횡연신할 때의 젖어짐이 다발하기 때문에, 만족한 흡름이 얻어지지 않았다.

#### 비교예5

비교예1에 있어서, 폴리프로필렌 단체 97증량%에 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기를 실질적으로 활용하지 않는 석유수지인,  $T_g$  80°C, 브롬가 3cgt/g, 수출율99%의 폴리디시클로펜타디엔을 3증량% 혼합하고, 길이방향으로 5배, 폭방향으로 5배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 흡름을 비교예5로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 얻은 흡름은 길이방향의 영률이 낮고, 항장력성이 불충분하고, 이차가공성도 떨어졌다.

#### 비교예6

실시예5에 있어서, 길이방향으로 5배, 폭방향으로 8배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 흡름을 비교예6으로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 횡연신할 때의 젖어짐이 산발하고, 충분한 길이의 흡름을 채취할 수 없어서 공업적으로 생산할 수 있는 흡름이었다.

#### 비교예7

실시예5에 있어서, 길이방향의 연신배율을 8배 더 늘린 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 흡름을 비교예7로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 횡연신할 때의 젖어짐이 다발하기 때문에, 만족한 흡름이 얻어지지 않았다.

#### 비교예8

비교예5에 있어서, 폴리디시클로펜타디엔의 첨가량을 10증량%로 한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 흡름을 비교예8로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 얻은 흡름은 80°C에서의 길이방향의 영률이 낮고, 항장력성이 불충분하고, 치수안정성, 이차가공성에도 악화하였다.

#### 비교예9

비교예8에 있어서, 길이방향으로 8배, 폭방향으로 7배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 흡름을 비교예9로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 횡연신 할 때의 젖어짐이 산발하고, 충분한 길이의 흡름을 채취할 수 없어서, 공업적으로 생산할 수 있는 흡름이었다.

#### 비교예10

비교예8에 있어서, 길이방향의 연신배율을 9배 더 늘린 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 흡름을 비교예10으로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 횡연신 할 때의 젖어짐이 다발하기 때문에, 만족한 흡름이 얻어지지 않았다.

#### 비교예11

실시예6에 있어서, 상기 식(1)의 융융장력(MS)과 멜트플로우레이트(MFR)의 관계식을 만족시키는 장쇄분기

을 갖는 HMS-PP단체를 사용하여, 길이방향으로 5배, 폭방향으로 11배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두개 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예11으로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 얇은 필름은 길이방향의 영률이 낮고, 항장력성이 불충분하고, 이차가공성이 열악하였다.

#### 비교예12.

실시예5에 있어서, 극성기름 실질적으로 함유하지 않는 석유수지 대신에 폴리프로필렌과의 상용성이 악화하는 극성기로서 카르복실기를 함유한  $T_g$  39°C에서, 브루가 15cN/9mm 미수첨의, 겉로진(gum rosin)을 혼가하고, 길이방향으로 5배, 폭방향으로 11배 연신한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두개 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예12로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 얇은 필름은 길이방향의 영률이 낮고, 항장력성이 불충분하고, 이차가공성이 열악하였다.

#### 비교예13.

비교예1에 있어서, 길이방향으로 5배 연신하고, 네각 후 그대로 권류한 두개 15mm의 증압축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예13으로 하였다.

결과를 표3,4에 나타낸다. 얇은 필름은 길이방향으로 젖어지기 쉽고, 필름의 허급성이 현저하게 떨어진다는 점에서, 이차가공성이 열악하였다.

Re #1

IIMS-PP 측정										증기터널 주도로			
MS (m)	HR (m)	WMS (m)	WMS (m)	MS (m)	MSR (m)	MSR (m)	MSR (m)	MSR (m)	MSR (m)	증기터널 주도로 전망 (m)	증기터널 주도로 전망 (m)		
1 3.1	-	-	-	1.5	2.1	0.18	0.50	x	92.0	100	+	-	
1 2	-	-	-	1.5	2.2	0.18	0.30	x	92.0	100	-	5x10	
1 3	-	-	-	1.3	3.0	0.04	0.21	x	91.5	100	-	7x-	
1 4	-	-	-	0.6	6.0	-0.22	0.59	x	99.0	100	-	(2x13)	
1 5	-	-	-	1.5	2.3	0.18	0.30	x	92.0	100	-	5x-	
1 6	-	-	-	1.5	2.2	0.18	0.30	x	92.0	97	95x10	3	
1 7	-	-	-	1.5	2.3	0.10	0.30	x	92.0	97	94x10	3	
1 8	-	-	-	1.5	2.3	0.10	0.30	x	92.0	97	94x10	3	
1 9	-	-	-	1.5	2.3	0.10	0.30	x	92.0	90	94x10	10	
1 10	-	-	-	1.5	2.3	0.10	0.30	x	92.0	90	94x10	10	
1 11	-	-	-	1.5	2.3	0.10	0.30	x	92.0	90	94x10	10	
1 12	20.0	3.0	0.51	0	0.0	20.0	1.0	0	92.0	100	-	5x12	
1 13	20.0	3.0	1.10	0.53	0	1.0	3.0	7.2	0.40	0.30	0	92.5	
1 14	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16	0.35	x	92.0	100

(II 4)

제작번호 (GP <sub>n</sub> )	25°C에서 25%습기 상태에서 제작된 제본		25°C에서 50%습기 상태에서 제작된 제본		25°C에서 75%습기 상태에서 제작된 제본		80°C에서 50%습기 상태에서 제작된 제본		80°C에서 75%습기 상태에서 제작된 제본		90°C에서 50%습기 상태에서 제작된 제본		90°C에서 75%습기 상태에서 제작된 제본		100°C에서 50%습기 상태에서 제작된 제본		100°C에서 75%습기 상태에서 제작된 제본		110°C에서 50%습기 상태에서 제작된 제본		110°C에서 75%습기 상태에서 제작된 제본		120°C에서 50%습기 상태에서 제작된 제본		120°C에서 75%습기 상태에서 제작된 제본						
	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)												
II-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
II-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
II-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
II-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
II-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
II-7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
II-8	2.6	4.5	0.37	4.2	6.1	0.30	0.45	0.40	4.0	1.5	5.5	0.9	X	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II-9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
II-10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
II-11	1.7	2.1	0.45	4.1	5.0	0.21	0.25	0.40	1.5	0.5	2.0	2.2	X	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II-12	1.9	4.2	0.31	3.7	4.4	0.25	0.30	0.31	3.1	1.7	4.8	2.3	X	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II-13	2.7	3.1	0.71	4.3	9.7	0.40	0.35	0.73	4.0	-0.5	3.5	1.3	X	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

표1~40에서, 본 발명의 미죽연신 폴리프로필렌 필름이, 상기 식(1)의 용융장력(MS)과 펠트풀로우레이트(MFR)의 관계식을 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하거나, 또는 상기 식(2)의 용융장력(MS)과 펠트풀로우레이트(MFR)의 관계식을 만족시키는 폴리프로파렌 필름으로 미루어지고, 또한 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제의 1종 이상을 함유하는 것에 의해, 항장력성이 우수함을 동시에 치수안정성, 방습성이 우수한 필름으로 할 수 있다. 또, 미와 같은 우수한 특성을 갖는 필름을 제작하는 용의 중·횡 순차 미죽연신기를 사용하여, 젖어짐 등의 공정 불량이 없고, 안정하게 제작할 수 있다.

#### 실시예16

트루론비가 12, 메소펜단드 분율(■ ■ ■ ■)이 92%, 미소탁틱인덱스(II)가 96%, 용융장력(MS)이 1.5cN, 펠

트클로우레이트(NFR)가 2.3g/10분인 공자의 폴리프로필렌에 트루톤비가 50, 메소펜타드 분율( $\eta_{sp}$ )이 92%, 이소탁릭인덱스(II)가 96.5%, 용융장력(NS)이 20cN, 멜트클로우레이트(NFR)가 3g/10분인 장쇄분기율 갖는 고용융·장력 폴리프로필렌(HMS-PP) 5중량%의 비율로 혼가온합한 폴리프로필렌 90중량%에, 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 혼가제로서, 극성기를 실질적으로 활용하지 않는 석유수지인,  $T_g$  80°C, 브롬가 3cg/g, 수첨율 99%의 폴리디시클로펜타디엔을 10중량% 혼가온합한 수지 100중량부에, 가교 유기입자로서, 평균입경 2.5m의 폴리메타크릴산계 중합체의 가교입자(가교 PMMA)를 0.15중량부 혼가하고, 대전방지제로서, 폴리세리지방산에 스티로와 알킬디에탄올아민지방산에 스티로 1:1의 비율로 혼합하여 0.8중량부 혼가하고, 이죽연신기에 공급하여 240°C에서 거트형상으로 암출하고, 20°C의 수를 통과하여 냉각하여 철커터로 3mm길이로 커트한 후, 100°C에서 2시간 건조한 철을 일속암출기에 공급하여 260°C에서 용융시키고, 며과 필터로 거른 후에 슬릿형상 구금으로부터 암출하고, 25°C의 금속드럼에 감아서 시트형상으로 형성하였다.

이 시트를 135°C에서 보존된 둘에 통과시켜 예열하고, 140°C에서 유지주속차를 설정한 둘사이로 통과시키고, 길이방향으로 9배 연신하여 즉시 실온에서 냉각하다. 계속해서, 이 연신 필름을 텐더로 도입하여 165°C에서 예열하고, 160°C에서 폭방향으로 8배 연신하고, 미어서, 폭방향으로 8의 이완을 주면서, 160°C에서 열고정을 한 후, 냉각하여 권취한 두께 15μm의 이죽연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

얻어진 필름의 원로조성과 필름 특성 평가결과를 정리하여 표5,6에 나타내었다. 얻은 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차기공성이 우수하였다.

#### 실시예17

실시예16에 있어서, 길이방향의 연신배율을 11배로 늘린 것 미외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 이죽연신 폴리프로필렌 필름을 실시예17로 하였다.

결과를 표5,6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차기공성이 우수하였다.

#### 실시예18

실시예10에 있어서, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 혼가제로서, 극성기를 실질적으로 활용하지 않는 테르펜 수지인,  $T_g$  75°C, 브롬가 4cg/g, 수첨율 99%의  $\beta$ -피넨을 3중량% 혼합하고, 길이방향으로 8배, 폭방향으로 8배 연신한 것 미외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 이죽연신 폴리프로필렌 필름을 실시예18로 하였다.

결과를 표5,6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차기공성이 우수하였다.

#### 실시예19

실시예18에 있어서, 혼가제인 테르펜수지의 혼합량을 8중량%로 한 것 미외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 이죽연신 폴리프로필렌 필름을 실시예19로 하였다.

결과를 표5,6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차기공성이 우수하였다.

#### 실시예20

실시예16에 있어서, 장쇄분기를 갖는 HMS-PP의 혼합비율을 10중량%, 폴리디시클로펜타디엔의 혼합량을 5중량%로 하고, 길이방향으로 9배, 폭방향으로 8배 연신한 것 미외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15μm의 이죽연신 폴리프로필렌 필름을 실시예20으로 하였다.

결과를 표5,6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차기공성이 우수하였다.

#### 실시예21

트루톤비가 50, 메소펜타드 분율( $\eta_{sp}$ )이 97%, 이소탁릭인덱스(II)가 96.5%, 용융장력(NS)이 20cN, 멜트클로우레이트(NFR)가 3g/10분인 장쇄분기를 갖는 HMS-PP 85중량%에 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 혼가제로서, 극성기를 실질적으로 활용하지 않는 테르펜수지인  $T_g$  75°C, 브롬가 4cg/g, 수첨율 99%의  $\beta$ -피넨과  $T_g$  75°C, 브롬가 3cg/g, 수첨율 99%의 수첨  $\beta$ -디펜엔을 15중량% 혼가온합한 수지 100중량부에, 가교 유기입자로서, 평균입경 1.5m의 폴리스티렌계 중합체의 가교입자(가교 PS)를 0.15중량부 혼가하고, 대전방지제로서, 폴리세리지방산·에스테르와 알킬디에탄올아민지방산·에스테르를 1:1의 비율로 혼합하여 0.8중량부 혼가하고, 이죽연신기에 공급하여 240°C에서 거트형상으로 암출하고, 20°C의 수를 통과하여 냉각하여 철커터로 3mm길이로 커트한 후, 100°C에서 2시간 건조한 철을 일속암출기에 공급하여 260°C에서 용융시키고, 며과 필터로 거른 후에 슬릿형상 구금으로부터 암출하고, 30°C의 금속드럼에 감아서 시트형상으로 형성하였다.

이 시트를 132°C에서 보존된 둘에 통과시켜 예열하고, 137°C에서 유지주속차를 설정한 둘사이로 통과하고, 길이방향으로 8배 연신하여 즉시 실온에서 냉각하다. 계속해서, 미연신 필름을 텐데로 도입하여 165°C에서 예열하고, 160°C에서 폭방향으로 8배 연신하고, 미어서, 폭방향으로 8의 이완을 주면서, 160°C에서 열고정을 한 후, 냉각하여 권취한 두께 15μm의 이죽연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

결과를 표5,6으로 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 미차기공성이 우수하였다.

#### 실시예22

실시예21에 있어서, 트루톤비가 12, 메소펜타드 분율( $\eta_{sp}$ )이 92%, 이소탁릭인덱스(II)가 96%, 용융장력(NS)이 1.5cN, 멜트클로우레이트(NFR)가 2.3g/10분인 공자의 폴리프로필렌에 트루톤비가 50, 메소펜타드

도, 분율(■ ■ ■)이 97%, 이소탁릭인덱스(II)가 96.5%, 용융장력(MS)이 20cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 3.9/10분인 장쇄분기율 갖는 HHS-PP를 5중량%의 비율로 첨가혼합한 폴리프로필렌 80중량%에, 폴리프로필렌에 상용하고, 연산 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기름 습접적으로 험유하지 않는 석유수지인  $T_g$  80°C, 브틀가 3.0g/g, 수첨률 99%의 폴리디시를로펜타디엔을 20중량% 혼합하고, 길이방향으로 11배, 폭방향으로 8배, 연산한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 $\mu$ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시에22로 하였다.

결과를 표5,6으로 나타낸다. 얇어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

#### 실시예23

실시예18에 있어서, HHS-PP로서, 트루톤비가 40, 메소펜타드 분율(■ ■ ■)이 95%, 이소탁릭인덱스(II)가 95%, 용융장력(MS)이 15cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 2.0g/10분인 장쇄분기율 갖는 HHS-PP를 15중량%의 비율로 첨가한 폴리프로필렌을 사용한 것 이외는 동일한 조건을 제작한 두께 15 $\mu$ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시에23으로 하였다.

결과를 표5,6으로 나타낸다. 얇어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

#### 실시예24

실시예23에 있어서, HHS-PP의 혼합비율을 10중량%로 한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 $\mu$ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시에24로 하였다.

결과를 표5,6으로 나타낸다. 얇어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

#### 실시예25

실시예18에 있어서, HHS-PP로서, 트루톤비가 60, 메소펜타드 분율(■ ■ ■)이 94%, 이소탁릭인덱스(II)가 95.5%, 용융장력(MS)이 30cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 2.1g/10분인 장쇄분기율 갖는 HHS-PP를 5중량%의 비율로 첨가혼합한 폴리프로필렌을 사용한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 $\mu$ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시에25로 하였다.

결과를 표5,6으로 나타낸다. 얇어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

#### 실시예26

실시예16에 있어서, 장쇄분기율 갖는 HHS-PP의 첨가비율을 30중량%로 하고, 길이방향으로 10배, 폭방향으로 8배, 연산한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 $\mu$ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시에26으로 하였다.

결과를 표5,6으로 나타낸다. 얇어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

#### 실시예27

실시예16에 있어서, 트루톤비가 10, 메소펜타드 분율(■ ■ ■)이 98%, 이소탁릭인덱스(II)가 99%, 용융장력(MS)이 1cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 3.1g/10분인 공지의 폴리프로필렌에 HHS-PP를 5중량%의 비율로 첨가혼합한 폴리프로필렌을 사용하고, 길이방향으로 10배, 폭방향으로 8배, 연산한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 $\mu$ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시에27로 하였다.

결과를 표5,6으로 나타낸다. 얇어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

#### 실시예28

실시예20에 있어서, 트루톤비가 11, 메소펜타드 분율(■ ■ ■)이 95.5%, 이소탁릭인덱스(II)가 98%, 용융장력(MS)이 1.3cN, 멜트플로우레이트(MFR)가 2.5g/10분인 공지의 폴리프로필렌에 HHS-PP를 10중량%의 비율로 첨가혼합한 폴리프로필렌을 사용하고, 길이방향으로 9배, 폭방향으로 8배, 연산한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 $\mu$ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시에28로 하였다.

결과를 표5,6으로 나타낸다. 얇어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

#### 실시예29

실시예19에 있어서, 길이방향의 연신을 2단계로 나누고, 135°C에서 예열한 후, 1단계에서 137°C로 1.5배, 2단계에서 142°C로 5.3배 연산한 것 이외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15 $\mu$ m의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 실시에29로 하였다.

결과를 표5,6으로 나타낸다. 얇어진 필름은 길이방향의 영률이 높고, 항장력성이 우수함과 동시에 치수안정성, 방습성, 이차가공성이 우수하였다.

[图 5]

[48 6]

	25°C 0%RH 기온습도 기온 습도 (GPa)	25°C 60%RH 기온습도 기온 습도 (GPa)	25°C 75%RH 기온습도 기온 습도 (GPa)	25°C 80%RH 기온습도 기온 습도 (GPa)	00°C 80%RH 기온습도 기온 습도 (GPa)	100°C 80%RH 기온습도 기온 습도 (GPa)	120°C 80%RH 기온습도 기온 습도 (GPa)	120°C 75%RH 기온습도 기온 습도 (GPa)	120°C 70%RH 기온습도 기온 습도 (GPa)
# 16	3.9	3.9	0.51	0.67	95	0.62	0.62	0.67	0.71
# 17	4.4	3.9	0.56	15	110	0.67	0.60	0.53	4.3
# 18	3.0	3.1	0.44	48	62	0.50	0.55	0.40	2.0
# 19	3.8	3.9	0.49	63	81	0.49	0.63	0.59	3.0
# 20	3.3	3.4	0.40	53	70	0.53	0.53	0.50	3.2
# 21	3.8	3.9	0.49	68	82	0.50	0.58	0.40	3.2
# 22	5.0	3.2	0.61	16	115	0.70	0.65	0.53	4.0
# 23	2.9	4.0	0.42	48	56	0.49	0.60	0.44	2.8
# 24	7.1	4.3	0.59	42	54	0.43	0.51	0.41	3.0
# 25	3.4	3.0	0.49	51	73	0.55	0.55	0.50	2.1
# 26	4.2	3.1	0.58	89	121	0.67	0.51	0.32	3.3
# 27	4.0	4.2	0.40	70	90	0.75	0.75	0.50	1.9
# 28	3.5	4.3	0.45	50	66	0.60	0.75	0.47	1.5
# 29	4.2	4.4	0.49	65	84	0.62	0.65	0.45	2.0
# 30	4.2	4.4	0.49	65	94	0.62	0.65	0.45	1.5
# 31	4.2	4.4	0.49	65	94	0.62	0.65	0.45	1.5

## 비교예1~4, 11~13

상기 동일한 형태의 비교예 1~4, 11~13의 필름을 표 7, 8에 나타내었다.

## 비교예14

비교예1에 있어서, 폴리프로필렌 97중량%에, 폴리프로필렌에 상용하고, 면진 등에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제로서, 극성기를 설계적으로 합성하지 않도록 했을 때, 폴리프로필렌수지로, Tg 75°C, 브로커가 4cg/g, 수출량 99%의 β-파ين을 3중량% 첨가혼합하고, 길이방향으로 5배, 폭방향으로 9배 조건으로 제작한 두께 15μm의 이축면진 폴리프로필렌 필름을 비교예14로 하였다.

결과를 표7,8에 나타낸다. 얻어진 필름은 길이방향의 영률이 낮고, 항장력성이 불충분하고, 미차가공성도 열악하였다.

#### 비교예15

비교예14에 있어서, 길이방향으로 7배, 폭방향으로 8배 연신한 것 미외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15㎛의 이죽연산 폴리프로필렌 필름을 비교예15로 하였다.

결과를 표7,8에 나타낸다. 황연산 할 때의 젖어점이 산발하고, 충분한 길이의 필름을 채취할 수 없어, 공업적으로 생산할 수 없는 필름이었다.

#### 비교예16

비교예14에 있어서, 길이방향의 연신배율을 8배 더 늘린 것 미외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15㎛의 이죽연산 폴리프로필렌 필름을 비교예16으로 하였다.

결과를 표7,8에 나타낸다. 얻어진 필름은 황연산할 때의 젖어점이 다발하기 때문에, 만족한 필름이 얻어지지 않았다.

#### 비교예17

비교예14에 있어서, β-피닌의 혼합량을 10중량%로 한 것 미외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15㎛의 이죽연산 폴리프로필렌 필름을 비교예17로 하였다.

결과를 표7,8에 나타낸다. 얻어진 필름은 80°C에서의 길이방향의 영률이 낮고, 저항력성이 불충분하고, 치수안정성, 미차가공성도 열악하였다.

#### 비교예18

비교예17에 있어서, 길이방향으로 8배, 폭방향으로 8배 연신한 것 미외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15㎛의 이죽연산 폴리프로필렌 필름을 비교예18로 하였다.

결과를 표7,8에 나타낸다. 얻어진 필름은 황연산 할 때의 젖어점이 산발하고, 충분한 길이의 필름을 채취할 수 없어, 공업적으로 생산할 수 없는 필름이었다.

#### 비교예19

비교예17에 있어서, 길이방향의 연신배율을 8배 더 늘린 것 미외는 동일한 조건으로 제작한 두께 15㎛의 이죽연산 폴리프로필렌 필름을 비교예19로 하였다.

결과를 표7,8에 나타낸다. 황연산할 때의 젖어점이 다발하기 때문에, 만족한 필름이 얻어지지 않았다.

正乃

HMS-প্রযোজন		P-প্রযোজন		প্রযোজন		প্রযোজন		প্রযোজন	
পর্যবেক্ষণ	পর্যবেক্ষণ	পর্যবেক্ষণ	পর্যবেক্ষণ	পর্যবেক্ষণ	পর্যবেক্ষণ	পর্যবেক্ষণ	পর্যবেক্ষণ	পর্যবেক্ষণ	পর্যবেক্ষণ
১	—	—	12	92.0	100	—	—	—	5x10
২	—	—	12	92.0	100	—	—	—	7x-
৩	—	—	10	97.3	100	—	—	—	(5x13)
৪	—	—	8	99.0	100	—	—	—	5x-
৫	50	100	50	97.0	100	—	—	—	5x12
৬	12	28	92.5	95	100	—	—	5	5x11
৭	12	—	12	92.0	100	—	—	8x-	
৮	14	—	12	92.0	97	—	—	3	5x9
৯	16	—	12	92.0	97	—	—	—	(7x8)
১০	12	92.0	99	—	—	—	—	10	5x9
১১	—	—	12	92.0	99	—	—	10	(5x7)
১২	—	—	12	92.0	99	—	—	10	5x-
১৩	—	—	12	92.0	99	—	—	10	5x-
১৪	—	—	12	92.0	99	—	—	10	5x-
১৫	—	—	12	92.0	99	—	—	10	5x-
১৬	—	—	12	92.0	99	—	—	10	5x-
১৭	—	—	12	92.0	99	—	—	10	5x-
১৮	—	—	12	92.0	99	—	—	10	5x-
১৯	—	—	12	92.0	99	—	—	10	5x-
২০	—	—	12	92.0	99	—	—	10	5x-

[卷 8]

표5~8에서, 본 발명의 이축연신 폴리프로필렌 필름이, 트루톤비가 300이상의 폴리프로필렌을 함유하거나, 또는 트루톤비가 160이상의 폴리프로필렌 필름으로 이루어지고, 또한, 폴리프로필렌에 상용하고, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 험자계의 1종 이상을 함유하는 것에 의해, 항장력성이 우수함과 동시에 저수증정성, 방음성이 우수한 필름으로 할 수 있다. 또, 미와 같은 우수한 특성을 갖는 필름을 병용의 중·횡 순차 이축연신기기를 사용하여, 젖어짐 등의 풍정 불립이 없고, 안정하게 제작할 수 있다.

### 설시예30

설시예3에 있어서, 냉각드럼의 온도를 80°C로 상승시켜 미연신 시트를 얻은 것, 이외는 동일한 조건으로 작성한 두  $15\text{~mm}$ 의 미죽연진 폴리프로필렌 필름을 설시예 30으로 하였다. 필름 특성의 평가결과를 표9에

나쁘다.

## 비교여20

비교예1에 있어서, 네각드럼의 온도를 80°C로 상승시켜 미연신 시트를 얻은 것 미외는 동일한 조건으로 작성한 두 개 15mm의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 비교예 20으로 하였다. 필름 특성의 평가결과를 표90에 나타낸다.

144 87

### 설시예 1,3,14,19,30, 비교예 1,5,17,20의 파이브릴 구조 판별 결과

원자간력 현미경(AFM)을 사용하여, 상기 실시예 1, 3, 17, 19, 30, 비교예 1, 5, 17, 20의 필름에 관하여 파이브

필 구조를 관찰하였다.

파이브릴 구조의 관찰결과를 정리하여 표 10에 나타내었다. 본 발명의 필름은 증파이브릴을 갖고, 이 증파이브릴이 용액에 대하여 변형하기 어렵기 때문에, 결과로서 항장력성이 매우 우수한 필름이었다. 또, 25°C에서의 길이방향의 영률Y(MD)과 120°C에서의 길이방향의 압수축률S(MD) 하기 식

$$Y(MD) \geq S(MD) - 1$$

를 만족시키기 때문에, 이차가공에 있어서의 쳐금성도 양호하였다. 또한, 미와 같은 우수한 물성을 갖는 필름을 안정하게 제조할 수 있다. 또, 제작조건(냉각드럼의 온도)을 변경하는 것에 의해, 파이브릴의 각각의 특성을 제어할 수 있다. 이것에 의해, 비교예에 나타난 종래의 필름은 증파이브릴을 갖지 않고, 용액에 대하여 파이브릴 구조가 변형하기 쉽기 때문에, 항장력성이 불충분하고, 상기 식을 만족시키지 않기 때문에, 이차가공성이 열악하였다. 또, 제작조건을 변경하여도 증파이브릴은 얻어지지 않았다.

[표 10]

방법	증파이브릴	증파이브릴 온도(°C)	120°C 내열성 (수명) (주기) 내열성 내열성
실험 1	A	75	3 ○
실험 2	C	5B	2 ○
실험 3	A	120	5 ○
실험 4	B	70	2 ○
실험 5	A	72	3 ○
실험 6	X	—	— X
실험 7	X	—	— X
실험 8	X	—	— X
실험 9	X	—	— X
실험 10	X	—	— X

### 실험예31

실험예30에 있어서, 대전방지제를 첨가하지 않고, 평균입경 2.5m의 폴리메타크릴산계 공중합체의 가교입자(가교PMMA)의 혼기량을 0.05증량부 첨가한 것 이외는 실험예3과 동일하게 하며 이축연신을 수행하고, 계획에서 한쪽면에 탄산가스 농도 15%, 질소가스 농도 85%의 분위기 중에서 코로나 방전처리를 수행하고, 표면 전하량을 45mV/m로 하여 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다. 다음에, 상기 코로나 방전처리면에 일루미늄 금속을 가열 용용시켜 증발시켜서 두께 30nm로 퇴적시키고, 금속 증착 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 산소 투과율  $200\text{mL/m}^2\text{d.MPa}$ , 수증기 투과율  $0.29\text{g/m}^2\text{d}$ 이었다. 또, 미차가공 후의 가스 베리어 성능은 산소 투과율  $205\text{mL/m}^2\text{d.MPa}$ , 수증기 투과율  $0.29\text{g/m}^2\text{d}$ 와 가스베리어 성능에 큰 변동은 없었다.

#### 실험예32

실험예5에 있어서, 대전방지제와 가교 PMMA입자를 첨가하지 않고, 평균입경 2㎛의 가교실리콘 입자를 0.05중량부 첨가한 것 이외는 상기 실험예31과 동일한 형태로 하여 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 가스 베리어 성능은 산소 투과율  $150\text{mL/m}^2\text{d.MPa}$ , 수증기 투과율  $0.15\text{g/m}^2\text{d}$ 이었다. 또, 미차가공 후의 가스 베리어 성능은 산소 투과율, 수증기 투과율과 함께 가공 전과 동일한 값이 얻어졌다.

#### 실험예33

실험예16에 있어서, 대전방지제를 첨가하지 않고, 평균입경 2㎛의 가교 PMMA입자를 0.02중량부 첨가한 것 이외는 실험예31과 동일하게 하여 금속 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 산소 투과율  $130\text{mL/m}^2\text{d.MPa}$ , 수증기 투과율  $0.13\text{g/m}^2\text{d.MPa}$ 이었다. 또, 미차가공 후의 가스 베리어 성능은 산소 투과율, 수증기 투과율과 함께 가공 전과 동일한 값을 얻었다.

#### 실험예34

실험예26에 있어서, 실험예33과 동일하게 하여, 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 산소 투과율  $100\text{mL/m}^2\text{d.MPa}$ , 수증기 투과율  $0.1\text{g/m}^2\text{d}$ 이었다. 또, 미차가공 후의 가스 베리어 성능은 산소 투과율, 수증기 투과율과 함께 가공 전과 동일한 값을 얻었다.

#### 비교예21

비교예1에 있어서, 실험예31과 동일하게 대전방지제를 첨가하지 않고, 평균입경 2㎛의 폴리메타크릴산계 공중합체(가교PMMA)를 0.05중량부 첨가한 것 이외는 실험예31과 동일하게 하여 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 산소 투과율  $300\text{mL/m}^2\text{d.MPa}$ , 수증기 투과율  $0.25\text{g/m}^2\text{d}$ 이었다. 상기 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름은 길이방향의 영률이 낮고, 항장력성이 불충분하고 미차가공이 열악하고, 미차가공 후의 가스베리어 성능은 산소 투과율  $620\text{mL/m}^2\text{d.MPa}$ , 수증기 투과율  $0.23\text{g/m}^2\text{d}$ 와 산소 투과율이 크게 악화하였다.

#### 비교예22

비교예8에 있어서, 실험예31과 동일하게 하여, 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다. 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 산소 투과율  $270\text{mL/m}^2\text{d.MPa}$ , 수증기 투과율  $0.28\text{g/m}^2\text{d}$ 이었다.

상기 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름은 온도( $80^\circ\text{C}$ )에서의 영률이 낮고, 항장력이 불충분하고, 미차가공성이 열악하고, 미차가공 후의 가스베리어 성능은 산소 투과율  $680\text{mL/m}^2\text{d.MPa}$ , 수증기 투과율  $0.23\text{g/m}^2\text{d}$ 와 산소 투과율이 크게 악화하였다.

#### 실험예35

실험예3에 있어서, 대전방지제를 첨가하지 않고, 또한 폴리메타크릴산계 공중합체의 가교입자(가교PMMA)의 첨가물을 0.05중량부로 한 수지 조성을 코마총으로 한 것 이외는 실험예3과 동일하게 하여, 압출하여 시트형상으로 성형하였다. 상기 시트를 실험예1과 동일하게 길이방향으로 빼어 연신을 수행하고, 상기 8㎛ 연신된 필름의 표면에 대기 중에서 코로나 방전처리를 실시하여 젖음장력을  $37\text{N/m}$ 로서, 그 처리면 상에 피복층으로서 폴리에스테르 우레탄계 수분산성 수지로서 하이드란 AP-40F(다이니콘 잉크) 가가루 고교 가부시끼가이사 제작, 고형분 농도 30% 100중량부와 수용성의 유기 용제로서 N-메틸피리리돈을 15중량부 혼합한 도제에, 가교제로서 멜라민 화합물 빛카민 APM(다이니콘 잉크) 가가루 고교 가부시끼가이사 제작)을 5중량부 기하고, 또한, 가교 혼전제로서 수용성의 산성화합물의 카랄리스트 PTS(다이니콘 잉크) 가가루 고교 가부시끼가이사 제작)를 2중량부 부가한 혼합 도제를 코팅바로 코팅하고, 계속해서 실험예와 동일하게 폭발방으로 연산하여 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다. 상기 필름의 두께 구성은 피복층/코마총 =  $0.2\text{m}/15\text{m}$ 이었다. 본 발명의 필름의 표층과 피복층의 접착강도는  $2.3\text{N/cm}$ 이고, 또, 피복층의 층심선 평균 주도 Ra는  $0.03\text{m}$ 이고, 광택도는 140%이었다.

다음에, 상기 이축연신 폴리프로필렌 필름에 진공 증착장치 내에 알루미늄 금속을 가열용융하여 증발시키고, 필름의 표면에 응집퇴적시키고, 증착막을 부설하여, 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 이축연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 산소 투과율은  $20\text{mL/m}^2\text{d.MPa}$ , 수증기 투과율  $0.07\text{g/m}^2\text{d}$ 이었다. 또, 피복층과 금속증착층의 접착강도는  $1.7\text{N/cm}$ 이었다. 또, 미차가공성 평가 후의

가스베리어 성능은 산소 투과율  $22\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ , 수증기 투과율  $0.07\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 와 높은 가스베리어 성능을 유지하고 있었다.

#### 실시예36:

실시예35에 있어서, 피복층을 폴리에스테르 우레탄계 수분산성 수지로서, 하이드란 AP-40F(다이니폰 일크 가가꾸 고교 가부시끼가이사 제작, 고형분 농도30%)100중량부에, 가교제로서 멜리민 화합물 뱃카민 API(다이니폰 일크 가가꾸 고교 가부시끼가이사 제작)을 5중량부 가하고, 또한, 가교 측진제로서 수용성의 산성화합물의 카탈리스트 PTS(다이니폰 일크 가가꾸 고교 가부시끼가이사 제작)를 2중량부, 부기부 화합도제를 코팅바로 코팅한 것 이외는 실시예와 동일하게 하여, 피복층 두께 0.2mm로 한 미축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다. 본 폴링의 필름의 표층과 피복층의 접착강도는  $2.0\text{N}/\text{cm}$ 이고, 또, 피복층의 중심선 평균조도  $Ra$ 는  $0.03\text{mm}$ 이고, 광택도는 138%이었다.

다음에, 상기 미축연신 폴리프로필렌 필름에 실시예34와 동일한 알루미늄 증착막을 부설하고, 금속 증착 미축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 미축연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 산소 투과율은  $30\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ , 수증기 투과율  $0.08\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 이었다. 피복층과 금속증착층의 접착강도는  $1.5\text{N}/\text{cm}$ 이었다. 또, 미차가공성 평가 후의 가스베리어 성능은 산소 투과율  $32\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ , 수증기 투과율  $0.09\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 와 높은 가스베리어 성능을 유지하고 있었다.

#### 실시예37:

실시예16에서 얻은 미축연신 폴리프로필렌 필름의 표면층에 대기 중에서 코로나 방전처리를 실시하여 젖 흡장력을  $37\text{mN}/\text{m}$ 으로서, 그 처리면 상에 피복층으로서, 실시예34의 혼합 도제를 오프라인의 그라비어코터로 도포하여, 피복층 두께 0.2mm를 형성하여 권위하고, 실시예35와 동일하게 알루미늄 증착을 수행하여 금속증착 미축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 미축연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 산소 투과율은  $10\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ , 수증기 투과율  $0.08\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 이었다. 미축연신 폴리프로필렌 필름과 피복층의 접착강도는  $3\text{N}/\text{cm}$ 이고, 피복층과 금속증착층의 접착강도는  $2\text{N}/\text{cm}$ 이었다. 또, 미차가공 성능 평가 후의 가스베리어 성능은 산소투과율  $12\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ , 수증기 투과율  $0.09\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 과 높은 가스베리어 성능을 유지하고 있었다.

#### 실시예38:

실시예26에 있어서, 대전방지제 및 입자를 첨가하지 않고, 실시예35와 동일하게 하여 피복층을 코팅한 것 이외는 실시예26과 동일하게 하여 미축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다. 또, 계속해서 실시예35와 동일하게 하여 금속증착 미축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 미축연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 산소 투과율  $8\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ , 수증기 투과율  $0.05\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 이었다. 피복층과 접착강도는  $3.2\text{N}/\text{cm}$ 이고, 피복층과 금속증착층의 접착강도는  $2.5\text{N}/\text{cm}$ 이었다. 또, 미차가공 성능 평가 후의 가스베리어 성능은 산소투과율  $8\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ , 수증기 투과율  $0.05\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 과 높은 가스베리어 성능을 유지하고 있었다.

#### 비교예23:

실시예35의 피복층용 도제로서, 테레프탈산 0.12mol, 이소프탈산 0.84mol 및 디에틸렌글리콜 0.33mol, 네오펜릴글리콜 0.65mol을 촉매 하, 190~220°C에서 유출하는 물을 제거하면서, 6시간 반응시키고, 그 후 250°C 감압 하에서 1시간 축합반응 시켜 폴리프리미를 얻고, 다음에 5-(2,5-디옥소데트라하이드로프루포필)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물을 0.13mol을 넣고, 140°C, 3시간 선택적 모노에스테르화 반응 시켜, 폴리미를 얻었다. 또한, 이 폴리미를 암모니아로 중화하고, 폴리에스테르 수지를 얻었다. 다음에 본 폴리에스테르 수지의 유효성분량 100중량부 당, 가교제로서 미소시마네이트 화합물의 혼사에틸렌디이소시아네이트를 10중량부를 가하고, 또한, 가교 측매로서 카탈리스트 PTS(다이니폰 일크 가가꾸 고교 가부시끼가이사 제작)를 1.5중량부를 부기하여 혼합한 도제를 사용한 것 이외는 실시예35와 동일하게 하여, 금속증착 미축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 미축연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 산소투과율  $120\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ , 수증기 투과율  $0.1\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 이었다. 본 금속증착 미축연신 폴리프로필렌 필름은 필름과 피복층의 접착강도가 낮고, 미차가공에 있어서, 피복층이 필름으로부터 떨어지고, 그것에 동반하여 가스베리어 성능이 산소투과율  $750\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ , 수증기 투과율  $0.35\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 으로 크게 악화하였다.

#### 비교예24, 25:

비교예24로서, 실시예의 피복층 두께를  $0.03\text{mm}$ 로 하고, 또, 비교예25로서 실시예35의 피복층 두께를  $4\text{mm}$ 로 한 것 이외는 실시예35와 동일하게 하여, 금속증착 미축연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

비교예24에서는 피복층 두께가 얕으면, 가스베리어 향상 효과가 보이지 않고, 산소투과율  $195\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ , 수증기 투과율  $0.2\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 이었다.

또, 비교예25에서는 피복층이 두꺼우면, 피복층의 경화가 불충분하고, 필름표면과의 접착강도가 낮고, 가스베리어 성능도 산소투과율  $210\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ , 수증기 투과율  $0.13\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 가 되었다.

#### 비교예26:

비교예1에 있어서, 실 시에 35와 동일하게 하여, 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

상기 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 피복층을 형성하는 것에 의해, 산소투과율  $30\text{ml}/\text{m}^2\text{.d.MPa}$ , 수증기 투과율  $0.15\text{g}/\text{m}^2\text{.d}$ 로 향상하였다. 그러나, 본 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름은 길이방향의 영률이 낮고, 험장력이 불충분하기 때문에, 이차가공성 흐리에서는 산소투과율  $420\text{ml}/\text{m}^2\text{.d.MPa}$ , 수증기 투과율  $0.27\text{g}/\text{m}^2\text{.d}$ 과 가스베리어 성능이 크게 악화하였다.

비교예27

비교예14에 있어서, 실 시에 35와 동일하게 하여, 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다. 상기 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름의 가스베리어 성능은 피복층을 형성하는 것에 의해 산소투과율  $27\text{ml}/\text{m}^2\text{.d.MPa}$ , 수증기 투과율  $0.10\text{g}/\text{m}^2\text{.d}$ 로 향상하였다. 그러나, 본 금속증착 이속연신 폴리프로필렌 필름은 길이방향의 영률이 낮고, 험장력이 불충분하기 때문에, 이차가공 흐리에서는 산소투과율  $370\text{ml}/\text{m}^2\text{.d.MPa}$ , 수증기 투과율  $0.23\text{g}/\text{m}^2\text{.d}$ 과 가스베리어 성능이 크게 악화하였다.

(a) (b)

	구조구성(100m)	250°C에서 화학강도 (GPa)	고온화학 활성화 (N/cm)	화학강도 화학강도 (N/mm)	화학강도 화학강도 (N/mm <sup>2</sup> )	화학강도 화학강도 (kg/mm <sup>2</sup> )	화학강도 화학강도 (kg/mm <sup>2</sup> )	화학강도 화학강도 (kg/mm <sup>2</sup> )	
수지화성	32/->0.01	3.1	—	0.7	200	0.20	206	0.20	
# 22	15/->0.03	3.6	—	0.6	150	0.15	150	0.15	
# 13	15/->0.03	3.8	—	0.7	130	0.13	130	0.13	
# 34	15/-0.2/-0.21	4.2	—	0.7	100	0.10	100	0.10	
# 35	15/-0.2/-0.03	3.1	—	2.3	17	20	0.07	22	0.07
# 38	15/-0.2/-0.03	3.1	—	2.0	1.5	30	0.08	32	0.09
# 51	15/-0.2/-0.03	3.9	—	3.0	2.3	10	0.06	12	0.06
# 30	15/-0.2/-0.03	4.2	—	2.2	2.5	8	0.05	8	0.05
# 15-21	15/->0.03	2.0	—	0.6	300	0.25	620	0.20	
# 22	15/->0.03	2.6	—	0.7	210	0.22	500	0.23	
# 23	15/-0.2/-0.05	3.1	—	0.3	—	120	0.10	750	0.35
# 24	15/-0.03/-0.03	3.1	—	1.5	0.7	195	0.20	200	0.20
# 25	15/-4/-0.03	3.1	—	1.0	0.2	210	0.30	220	0.23
# 26	15/-0.2/-0.03	2.0	—	2.0	1.7	30	0.15	420	0.27
# 27	15/-0.2/-0.03	2.1	—	2.3	1.7	27	0.16	370	0.23

필름특성의 평가결과를 표11에 나타낸다. 본 평의의 이죽연산 폴리프로필렌 필름은 길이방향의 강성이 높기 때문에, 금속증착 필름의 베이스필름으로서 사용할 때에, 미차가공 흥에도 베리어성의 악화를 억제할 수 있다. 또, 더욱 기층과 금속증착층의 사이에 피복층을 형성하는 것으로, 보다 한층 베리어성을 높일 수 있었다.

#### 3.3.3. 산화상이온가동성

표 평의의 이죽연산 폴리프로필렌 필름은 종래의 이죽연산 폴리프로필렌 필름에 비교하여 치수안정성·방습·

이 우수합 뿐 만 아니라, 인쇄, 라미네이트, 코팅, 증착, 주머니 제작 등의 필름 가공 시에, 가공장력에 대한 우수한 항장력성을 나타내고, 악균열이나 인생피치, 어긋남 등의 베이스 필름 기인의 트러블을 해소 할 수 있다. 또, 증래의 폴리프로필렌 필름에 비교하여 동일한 두께이어도 길이방향의 강성이 높고, 항장력성이 우수하다는 점에서, 증래의 이죽연산 폴리프로필렌 필름 보다 쉽게 하여도 가공 특성을 유지할 수 있다.

본 발명의 이죽연산 폴리프로필렌 필름은 포장용, 공업용 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

#### (5) 청구의 범위

##### 청구항 1

230°C에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)과 엘트플로우레이트(melt flow rate, MFR)의 관계가 다음식(1)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82 \quad (1)$$

을 만족시키는 폴리프로필렌을 함유하고, 또한 폴리프로필렌에 상용하여, 연신 시에 가소화 효과를 구비 시킬 수 있는 첨가제가 1종 이상 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 이죽연산 폴리프로필렌 필름.

##### 청구항 2

230°C에서 측정하였을 때의 용융장력(MS)과 엘트플로우레이트(MFR)의 관계가 다음식(2)

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52 \quad (2)$$

을 만족시키는 폴리프로필렌에, 폴리프로필렌에 상용하여, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제가 1종 이상 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 이죽연산 폴리프로필렌 필름.

##### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 첨가제가 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 테르펜수지인 것을 특징으로 하는 이죽연산 폴리프로필렌 필름.

##### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리프로필렌의 메소펜타드 분율( $\eta_{sp}$ )이 90~99.5%의 범위인 것을 특징으로 하는 이죽연산 폴리프로필렌 필름.

##### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 25°C에서의 길이방향의 영률( $\gamma(MD)$ )이 2.56Pa 미상인 것을 특징으로 하는 이죽연산 폴리프로필렌 필름.

##### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 길이방향의 영률( $\gamma(MD)$ )과 폭방향의 영률( $\gamma(TD)$ )에 의해 나타내어지는  $\eta_{sp}$   
 $\eta_{sp} = \gamma(MD) / (\gamma(MD) + \gamma(TD))$

이 25°C에 있어서, 0.4~0.7의 범위인 것을 특징으로 하는 이죽연산 폴리프로필렌 필름.

##### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 한쪽면에 금속증착층을 형성한 필름인 것을 특징으로 하는 금속증착 이죽연산 폴리프로필렌 필름.

##### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 한쪽면에 두께가 0.05~2μm의 폴리에스테르 우레탄계 수지의 코팅층, 금속증착층을 순차 형성한 필름으로서, 기층과 피복층의 접착강도가 0.6N/cm 미상인 것을 특징으로 하는 금속증착 이죽연산 폴리프로필렌 필름.

##### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 일변이 길이방향으로 평행한 사방이 1mm인 필름 표면에 있어서, 폭방향으로 평행한 2변을 통과하는 폭40mm 이상의 증파이브릴이 존재하는 것을 특징으로 하는 이죽연산 폴리프로필렌 필름.

##### 청구항 10

트루튼비가 30이상의 폴리프로필렌을 함유하고, 또한 폴리프로필렌에 상용하여, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제가 1종 이상 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 이죽연산 폴리프로필렌 필름.

##### 청구항 11

트루튼비가 160이상의 폴리프로필렌에, 폴리프로필렌에 상용하여, 연신 시에 가소화 효과를 구비시킬 수 있는 첨가제가 1종 이상 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 이죽연산 폴리프로필렌 필름.

##### 청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 첨가제가 극성기를 실질적으로 함유하지 않는 석유수지 및/또는 극성

기름 실질적으로 함유하지 않는 태르펜수지인 것을 특징으로 하는 이죽연신 폴리프로필렌 필름.

**청구항 13**

제10항 또는 제11항에 있어서, 폴리프로필렌의 메소펜타드 분율(■ ■ ■)이 90~99.5%의 범위인 것을 특징으로 하는 이죽연신 폴리프로필렌 필름.

**청구항 14**

제10항 또는 제11항에 있어서, 25°C에서의 길이방향의 영률(Y(MD))이 2.5GPa 이상인 것을 특징으로 하는 이죽연신 폴리프로필렌 필름.

**청구항 15**

제10항 또는 제11항에 있어서, 길이방향의 영률(Y(MD))과 폭방향의 영률(Y(TD))에 의해 나타나야지는 값  $\eta=Y(MD)/(Y(MD)+Y(TD))$

이 25°C에 있어서, 0.4~0.7의 범위인 것을 특징으로 하는 이죽연신 폴리프로필렌 필름.

**청구항 16**

제10항 또는 제11항에 있어서, 적어도 한쪽면에 금속증착층을 형성한 것을 특징으로 하는 금속증착 이죽연신 폴리프로필렌 필름.

**청구항 17**

제10항 또는 제11항에 있어서, 적어도 한쪽면에 두께가 0.05~2㎛의 폴리에스테르 우레탄계 수지의 코팅층, 금속증착층을 순차 형성한 필름으로서, 기종과 피복층의 접착강도가 0.6N/cm 이상인 것을 특징으로 하는 금속증착 이죽연신 폴리프로필렌 필름.

**청구항 18**

제10항 또는 제11항에 있어서, 일변미 길이방향으로 평행한 사방이 1㎛인 필름 표면에 있어서, 폭방향으로 평행한 2변을 통과하는 폭40㎛ 이상의 증파이브릴이 존재하는 것을 특징으로 하는 이죽연신 폴리프로필렌 필름.

**청구항 19**

일변미 길이방향으로 평행한 사방이 1㎛인 필름 표면에 있어서, 폭방향으로 평행한 2변을 통과하는 폭 40㎛ 이상의 증파이브릴이 존재하는 것을 특징으로 하는 이죽연신 폴리프로필렌 필름.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 25°C에서의 길이방향의 영률(Y(MD))이 2.5GPa 이상인 것을 특징으로 하는 이죽연신 폴리프로필렌 필름.

**청구항 21**

제19항에 있어서, 길이방향의 영률(Y(MD))과 폭방향의 영률(Y(TD))에 의해 나타나야지는 값  $\eta=Y(MD)/(Y(MD)+Y(TD))$

이 25°C에 있어서, 0.4~0.7의 범위인 것을 특징으로 하는 이죽연신 폴리프로필렌 필름.

**청구항 22**

제19항에 있어서, 25°C에서의 길이방향의 영률(Y(MD))과 120°C에서의 길이방향의 열수축률(S(MD))의 관계가 다음식을 만족시키는 것을 특징으로 하는 이죽연신 폴리프로필렌 필름.

$$Y(MD) \geq S(MD)^{-1}$$

**청구항 23**

제19항에 있어서, 적어도 한쪽면에 금속증착층을 형성한 것을 특징으로 하는 금속증착 이죽연신 폴리프로필렌 필름.

**청구항 24**

제19항에 있어서, 적어도 한쪽면에 두께가 0.05~2㎛의 폴리에스테르 우레탄계 수지의 코팅층, 금속증착층을 순차 형성한 필름으로서, 기종과 피복층의 접착강도가 0.6N/cm 이상인 것을 특징으로 하는 금속증착 이죽연신 폴리프로필렌 필름.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**